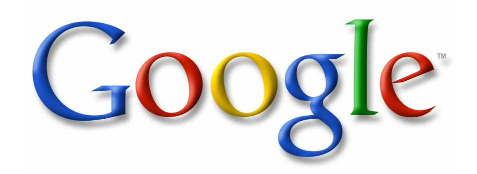
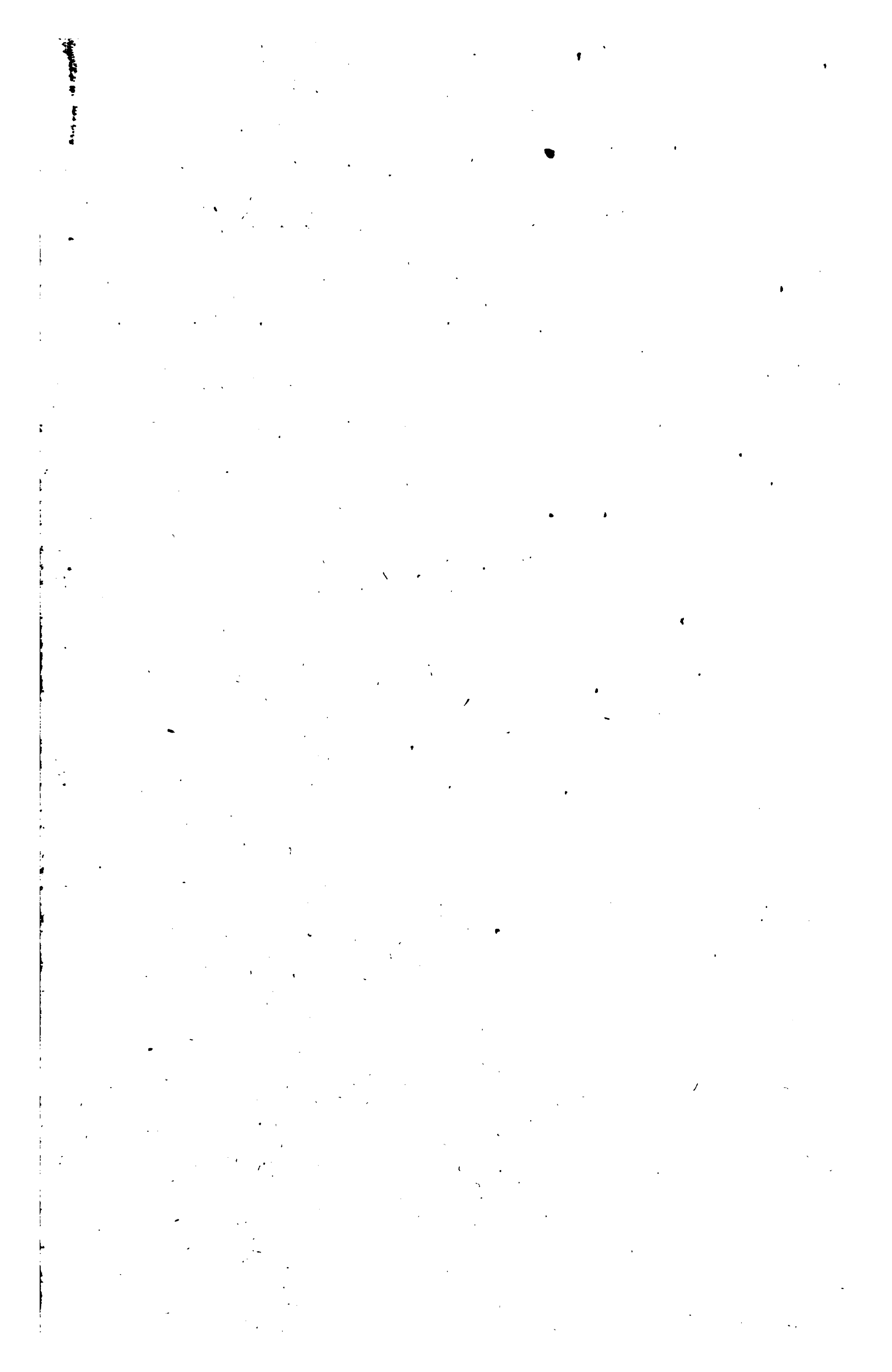




Sitzungsberichte

der

physikalisch-medicinischen Societät

zu

ERLANGEN.

8. Heft.

November 1875 bis August 1876.

Erlangen 1876.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Inhalt.

(Fortsetzung auf der 3. Seite.)

Sitzungsberichte

der

physikalisch-medicinischen Societät

zu

ERLANGEN.



8. Heft.

November 1875 bis August 1876.

Erlangen, 1876.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

I. Geschäftliche Mittheilungen.

Die Gesellschaft zählt zur Zeit (August 1876) 45 ordentliche Mitglieder, nämlich die Herren:

Besold Ed., Buchhändler.
Böttiger August, Apotheker.
Dorsch Gustav Dr., Bezirks-Arzt.
Filehne Wilhelm Dr., Privatdocent.
Gansser Fr. Wilh., Fabrikdirector.
v. Gerichten Eduard Dr., Privatdocent.
Gerlach Joseph Dr., Professor.
Gerlach Leo Dr., Privatdocent.
Gläser, Barth., Privatier.
Gordan Paul Dr., Professor.
Gorup-Besanez Freih. v. Eugen Dr., Professor.
Hagen Friedr. Wilh. Dr., Hofrath.
Heineke Walter Dr., Professor.
Hetzel Wilhelm Dr., pract. Arzt.
Hilger Albert Dr., Professor.
Jüdell Gustav Dr., Privatdocent.
Karrer Ferdinand Dr., Assistenzarzt.
Königshöfer Oscar Dr. Assistenzarzt.
Krische Theod., Buchhändler.
Leube Wilh. Olivier Dr., Professor.
Lommel Eugen Dr., Professor.
Löwenich Carl v., Fabrikbesitzer.
Maurer August Dr., pract. Arzt.
Michel Julius Dr., Professor.
Möller Max Dr., Assistent.
Moser Christ. Dr., Assistenzarzt.
Müller Paul, Kaufmann.
Nöther Max Dr., Professor.

Paschwitz Carl v., Bezirksarzt a. D.
Penzoldt Franz Dr., Privatdocent.
Reess Max Dr., Professor.
Reif Peter, Brauereibesitzer.
Rosenhauer Wilhelm Dr., Professor.
Rosenthal Isidor Dr., Professor.
Schwarz Wilh., Fabrikbesitzer.
Selenka Emil Dr., Professor.
Staub Emil, Fabrikdirector.
Stiller Leopold, Apotheker.
Trott Fr. Wilh. Dr., Professor.
Trötsch Joh., Papierfabrikant.
Ullrich Heinrich Dr., Assistenzarzt.
Weinmann Carl, Privatier.
Wintrich Anton Dr., Professor.
Zenker F. Alb. Dr. Professor.
Zweifel Paul Dr., Professor.

Neu beigetreten sind seit der Veröffentlichung des letzten Mitgliederverzeichnisses die Herren:

Besold, Gansser, Gläser, Jüdell, Königshöfer, Krische, v. Löwenich, Moser, Müller, v. Paschwitz, du Plessis, Reif, Schwarz, Staub, Trötsch, Weinmann, Zweifel. —

Durch Wegzug verlor die Gesellschaft die Herren: Dr. Heut, Assistent, Dr. Hoffmann, Apotheker, Dr. Nebinger, Assistenzarzt, Dr. du Plessis, Dr. Schröder, Professor.

Durch Austritt den Herrn: Dr. Pfaff, Professor. —

Der bis zum Mai 1877 gewählte Vorstand besteht aus aus den Herren:

Prof. Dr. Lommel, I. Director.
„ „ Rosenthal, II. Director.
„ „ Reess, I. Secretär.
„ „ Hilger, II. Secretär.
Apotheker Böttiger, Cassier.

Zusendungen für die Gesellschaft wolle man an den I. Secretär richten, welcher, sofern nicht besondere Empfangsanzeige verlangt wird, für eingegangene Schriften nur in dem folgenden Verzeichnisse dankt.

Verzeichniss der für die Gesellschaft vom 1. August 1875 bis 1. August 1876 eingegangenen Druckschriften.

Adelaide, Herr R. Schomburgk, Director d. botan. Gartens:
Schomburgk, The flora of South Australia. 1875.
" Report on the progress of the botanical Garden 1875.
" Botanical Reminiscences in Britisch Guiana. 1876.

Augsburg, Wochenschrift für Thierheilkunde und Viehzucht, 19. Jahrg. (1875) 2te Hälfte, 20. Jahrg. (1876) 1te Hälfte.

Bamberg, Naturforschende Gesellschaft:
Zehnter Bericht, 1875.

Basel, Naturforschende Gesellschaft:
Verhandlungen VI. 2. 1875.

Berlin, Botanischer Verein der Provinz Brandenburg:
Verhandlungen XVII. Jahrgang.

" Deutsche chemische Gesellschaft:
Berichte 1875 Schluss, 1876 Heft 1—13.

" Gesellschaft naturforschender Freunde:
Sitzungsberichte 1875.

" Medicinische Gesellschaft:
Verhandlungen Bd. VI. 1875.

" Herr Professor Dr. Krönig:
Krönig, Das Dasein Gottes. 1874.

" Magazin für die gesammte Thierheilkunde, XXXX. 7. 8. u. Generalregister für 1835|74.

Bonn, Naturhistorischer Verein der preuss. Rheinlande und Westphalens:
Verhandlungen Jahrg. 31. 32.

Boston, American Academy of arts and sciences:
Proceedings Vol. X.

Bremen, Naturwissenschaftlicher Verein:
Abhandlungen IV. Bd. 4. H. V. Bd. 1. H. sammt Beilage Nr. 5.

Brünn, Naturforschender Verein:
Verhandlungen, XIII. 1874.

Bruxelles,	Académie royale des Sciences:
	Bulletins 2. sér. t. 38—40.
	Annuaire 1874. 1875.
	Bibliographie.
	Mém. d. membres (in 4⁰) t. 41, 1. 2. part.
	„ cour. et des sav. étr. (in 4⁰) t. 39, 1. p.
	„ cour. (in 8⁰) t. 24. 25. 26.
„	Société entomologique de Belgique:
	Compte Rendu, Sér. II. Nr. 21—27.
Buenos-Aires,	Museo publico:
	Anales, Entrega XII.
Chemnitz,	Naturwissenschaftliche Gesellschaft:
	V. Bericht mit Kramer, Phanerogamen-Flora von Chemnitz.
Christiania,	Königl. Universität:
	Norges off. Statistik C. No. 4 1871 u. 1872.
	C. No. 5b. 1872. 1873.
	Universitäts-Programme:
	Sexe, On Giants' Caldrons.
	Schübeler, Pflanzenwelt Norwegens, specieller Theil.
	Jacob Worm Müller, Transfusion und Plethora.
Danzig,	Naturforschende Gesellschaft:
	Schriften, N. F. III. 4.
Dorpat,	Naturforscher-Gesellschaft:
	Sitzungsb. III. 5. 6. IV. 1.
	Archiv f. Naturk. Liv-, Esth- u. Kurlands II. Serie. Bd. V.
Dresden,	K. Leop. Carol. Akademie:
	Leopoldina Juni 1875—1876.
„	Gesellschaft für Natur- und Heilkunde:
	Jahresbericht 1874.
Emden,	Naturforschende Gesellschaft:
	Kleine Schriften XVII. Jahresb. 60.
Frankfurt a/M.,	Aerztlicher Verein:
	Jahresb. XVIII. 1874. Statist. Mitth. 1874.
	Senckenbergische Gesellschaft:
	Abhandlungen X. 1—4., Bericht 1874|75.
Freiburg i/B.,	Naturforschende Gesellschaft:
	Berichte VI. 4. 1876.
Fulda,	Verein für Naturkunde:
	4. Bericht.
St. Gallen,	Naturwissenschaftliche Gesellschaft:
	Bericht 1873/74.
Graz,	Naturwissensch. Verein für Steiermark:
	Mitth. 1875.

Graz, Verein der Aerzte in Steiermark:
Mittheilungen 1874. 1875.

Haarlem, Société Hollandaise des Sciences:
Naturkund. Verhandelingen, 3. Serie, Thl. II. Nr. 5.
Archives Néerlandaises T. X, 1—5., XI. 1.

„ Museum Teyler:
Archives I., 1. IV. 1.

Hannover, Naturhistorische Gesellschaft:
Jahresbericht 23. 24.

Heidelberg, Naturhistorisch-medicinischer Verein:
Verhandlungen N. F. I. 2. 3.

Helsingfors, Sällskap pro fauna et flora fennica:
Notiser 1871/74.

Innsbruck, Naturwissenschaftlich-medicinischer Verein:
Berichte 1874. 1875. 1.

Kopenhagen, Königliche Gesellschaft der Wissenschaften:
Oversigt 1875, 1.

Königsberg, Physikalisch-ökonomische Gesellschaft:
Schriften 1873/74.

Leipzig, K. Sächsische Gesellschaft der Wissenschaften:
Berichte, Math. Phys. Classe. 1873, 3 — 7. 1874, 1—5. 1875, 1.

„ Fürstlich Jablonowski'sche Gesellschaft:
Preisschrift XVIII.

„ Deutsche Vierteljahrsschrift für Zahnheilkunde:
15. Jahrg. 3. 4. — 16. Jahrg. 1. 2.

Liège, Société royale des Sciences:
Mémoires t. IV. 2.

London, Royal Society:
Proceedings 153—163.

„ Nature Nr. 301—352.

Lüneburg, Naturwissenschaftlicher Verein:
VI. Jahresheft für 1872 u. 73.

Madrid, Revista de Antropología:
T. I. Schluss u. Reg. T. II. 1.

Marburg, Gesellsch. z. Beförd. d. gesammt. Naturwissenschaften:
Sitzungsberichte 1874 u. 75.

Milano, Società italiana di scienze naturali:
Atti Vol. XVII. 4. XVIII. 1. 2.

Moskau, Société imp. des Naturalistes:
Bulletin 1875 1—4. 1876. 1.

Neuchâtel, Société des sciences naturelles:
Bulletin X. 2.

New-Cambridge, (Massachussets,) Museum of comparative Zoology:
Annual report 1875.

Odessa,	Neurussische Naturforschergesellschaft:
	Berichte Bd. III. 1. 2.
Palermo,	Gazzetta chimica Italiana:
	Vol. V. — Vol. VI. 1—4.
Paris,	Société Linnéenne:
	Bulletin Nr. 1—6,
Petersburg,	Kaiserl. botan. Garten:
	Abhandlungen III. 2.
„	Naturforscher-Gesellschaft:
	Abhandlungen Bd. VI.
Prag,	K. böhmische Gesellschaft der Wissenschaften:
	Sitzungsb. 1875. Abhandlungen Bd. VII. 1—5.
Regensburg,	Zoologisch-mineralogischer Verein:
	Abhandl. X. Heft. Corresp.-Bl. 1874.
Riga,	Naturforscher-Verein:
	Correspondenzblatt 21. Jahrgang.
Stockholm,	K. Akademie der Wissenschaften:
	Handlingar IX. 2. X. XII.
	Bihang I. 1. 2. II. 1. 2.
	Oefversigt Jahrg. 28—31.
Stuttgart,	Verein für vaterländ. Naturkunde:
	Württemb. Naturw. Jahreshefte. XXXI. u. XXXII. Jahrg.
Triest,	Cavaliere Tommasini:
	Tommasini, Sulla Vegetazione dell Isola di Veglia. 1875.
Utrecht,	Provinciaal Genootschap van Kunsten en Wetenschappen:
	Verslag 30. Juni 1874.
	Anteeken. 1874.
	Het Kloster te Windesheim, I. Deel, 1875.
Valencia,	Instituto medico:
	Boletin XIV. Bd. Octb, 1875 — Jan. 1876.
Washington,	Marine-Hospital Service:
	Annual report of the supervising surgeon for 1874.
„	Surgecn general's office:
	A report on the hygiene of the United States army 1872.
Wien,	K. Akademie der Wissenschaften:
	Sitzb. Math. Naturw. Classe:
	1874. II. Abth. 8—10. III. Abth. 8—10.
	1875. II. Abth. 1—5. III. Abth. 1. 2.
„	Leseverein der deutschen Studenten:
	4. Jahresbericht.
„	Oesterr. Vierteljahrsschrift für wissenschaftliche Veterinärkunde:
	1875. 3. 4. 1876. 1. 2.

Würzburg,	Physikalisch-medicinische Gesellschaft:
	Verhandlungen, N. F. IX. 1. 2.
	Herr Prof. Dr. Wislicenus:
	Strecker's Lehrbuch VI. Aufl. 3. u. 4. Abth.
Zwickau,	Verein für Naturkunde:
	Jahresbericht 1874.
	Mietzsch, Die E. J. Richterstiftung. —



II. Bericht über die Sitzungen der Societät.

Im Folgenden theilen wir den Hauptinhalt der in den Sitzungen des abgelaufenen Jahres gehaltenen Vorträge, theils nach den von den Vortragenden selbst eingereichten Aufzeichnungen, theils, in Ermangelung solcher, nach den kurzen Notizen des Protokollbuches mit.

Sitzung vom 8. November 1875.

Herr Prof. **Lommel**

trug vor:

Ueber die Interferenz des gebeugten Lichtes.
Zweite Mittheilung.
VI.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung „über die Interferenz des gebeugten Lichtes“ [1]), welche in ihren ersten Abschnitten von den durch getrübte Spiegel erzeugten farbigen Ringen und Streifen (Newtons „Farben dicker Platten“ und Whewell's oder Quetelet's Streifen) handelt, habe ich eine bequeme Methode zur Beobachtung und Messung dieser bemerkenswerthen Erscheinungen angegeben. Auf dem Tischchen inmitten des Theilkreises eines Spectrometers wird dem Beobachtungsfernrohr gegenüber ein kleiner ebener Spiegel senkrecht zur Axe des Fernrohrs aufgestellt; während diese Axe mit derjenigen des Collimators einen rechten oder stumpfen Winkel einschliesst, wird das aus letzterem austretende parallele Strahlenbündel von einer in der Mitte des Tischchens aufgepflanzten durchsichtigen planparallelen Glasplatte senkrecht auf den kleinen Spiegel reflektirt, um von diesem zurückgeworfen durch die Glasplatte in das Fernrohr zu gelangen. Durch eine Linse von kurzer Brennweite wird das vom Heliostaten kommende Licht in der Mitte des weit geöffneten Collimatorspaltes concentrirt. Ist die nach vorn gewendete Glasfläche des silberbelegten Spiegels auf irgend eine Weise getrübt oder bestäubt, oder befindet ...ch vor einem Metallspiegel eine getrübte durchsichtige Glas...latte, so sieht man, in das Fernrohr blickend, den leuchten...en Punkt von prächtig gefärbten Ringen umgeben; und indem ...an das Tischchen des Spectrometers sammt allen Stücken,

1) Sitzungsberichte der physikalisch-medicinischen Societät zu Erlan...n; Sitzung vom 12. Juli 1875. Auch besonders erschienen, Erlangen, bei ...esold. 1875.

welche es trägt, ein wenig um die Axe des Instrumentes dreht, so dass die Lichtstrahlen allmälig immer schiefer auf den kleinen Spiegel treffen, so sieht man den Mittelpunkt des Ringsystems sich immer weiter von dem am Fadenkreuz bleibenden Lichtpunkte entfernen, und dieser erscheint jetzt inmitten eines Bündels „Whewell'scher Streifen".

Indem diese Anordnung die sonst gewöhnlich objectiv angestellten Versuche subjectiv zu wiederholen und auf's mannigfaltigste abzuändern erlaubt, gestattet sie zugleich eine leichte und genaue Messung der Durchmesser der Ringe und der Breite der Streifen. Die angestellten Messungen (s. die oben erwähnte Abhandlung) befanden sich stets in vollkommener Uebereinstimmung mit der zuerst von Herschel [1]) gegebenen Formel. Diese Formel ergibt sich in gleicher Weise, gleichviel, ob man annimmt die Erscheinung werde durch diffuses oder durch gebeugtes Licht erzeugt, unter der Voraussetzung jedoch, dass die getrübte Fläche mit der spiegelnden parallel sei, oder dass sämmtliche Theilchen der Trübung von der spiegelnden Fläche den gleichen Abstand besitzen. Alsdann sagt uns die Formel und die Messung bestätigt es, dass die Durchmesser der Ringe der Quadratwurzel aus diesem Abstande umgekehrt proportional sind. Um jener Voraussetzung Rechnung zu tragen, wurde bei den oben erwähnten Messungen auf den Parallelismus der getrübten und der spiegelnden Fläche sorgfältig Bedacht genommen, sei es, dass der auf der Hinterseite belegte Spiegel planparallel ausgewählt, oder dass vor einem Spiegel mit metallischer Oberfläche eine getrübte Glasplatte parallel mit der Spiegelfläche aufgestellt wurde.

Man kann sich aber leicht überzeugen, dass dieser Parallelismus durchaus nicht nothwendig ist, sondern dass das Ringsystem auch dann noch auftritt, wenn die getrübte Fläche mit der spiegelnden einen beliebigen Winkel bildet.

Stellt man nämlich vor einen kleinen Silberspiegel mit nach vorn gekehrter Metallfläche eine planparallele Glasplatte, deren dem Spiegel zugewendete Seite mit einem feinen Staube bedeckt ist, und steht anfänglich die bestäubte Fläche derjenigen des Spiegels parallel, so wird man ein System von Ringen sehen, deren Durchmesser nach dem oben erwähnten Gesetze durch den Abstand der beiden Flächen bedingt sind.

---

1) Sir John Herschel, On the Theory of Light, London 1828.

Die bestäubte Platte wird von einem Strahlencylinder getroffen, dessen Durchmesser gleich demjenigen der Collimatorlinse ist; der auf der Staubfläche beleuchtete Kreis von demselben Durchmesser umfasst sämmtliche „wirksame“ Staubtheilchen.

Dreht man jetzt die Platte um eine verticale durch die Mitte des beleuchteten Theils der bestäubten Fläche gehende Axe, so bleibt das Ringsystem fortwährend sichtbar, und zwar Anfangs ohne merkliche Veränderung; erst wenn der Winkel zwischen der bestäubten Platte und dem Spiegel schon ziemlich beträchtlich geworden ist, bemerkt man eine Abnahme der Lichtstärke und ein Undeutlichwerden der Ringe höherer Ordnung. Wie gross aber auch dieser Winkel werden mag, so behalten die Ringe die *nämlichen Durchmesser*, welche sie bei der parallelen Anfangsstellung besassen.

Bei der Drehung der bestäubten Fläche um die genannte Axe gewinnen nun die einzelnen Stanbtheilchen sehr verschiedene Entfernungen von der Spiegelfläche, ihre *mittlere Entfernung* aber bleibt unverändert, nämlich gleich der Entfernung der Drehungsaxe vom Spiegel, oder gleich der Entfernung zwischen Staubfläche und Spiegel, als jene noch mit diesem parallel war.

Wir ziehen hieraus den Schluss, *dass die Durchmesser der Ringe unabhängig sind von dem zwischen der getrübten und der spiegelnden Fläche enthaltenen Winkel, und nur bedingt werden durch die mittlere Entfernung der wirksamen Staubtheilchen von der Spiegelfläche.*

Von der Unveränderlichkeit der Ringdurchmesser kann man sich, wenn der blosse Augenschein nicht genügen sollte, etwa auf folgende Art besonders überzeugen. Bei einem Versuche war die bestäubte Fläche, als sie noch mit dem Spiegel parallel stand, 20 Mm. von diesem entfernt. Die Oeffnung des Heliostaten war mit einem rothen Glase bedeckt. Der Lichtpunkt, als Mittelpunkt des Ringssystems, befindet sich zuerst im Fadenkreuz. Nun wird das Fernrohr etwas zur Seite gedreht, so dass der Kreuzpunkt der Fäden jetzt am Umfange liegend eines dunkeln Ringes, z. B. des fünften, steht. Dreht man nun die bestäubte Glasplatte, indem man Sorge trägt, dass die durch die Mitte der beleuchteten Staubfläche gehende Ver-

ticale den Abstand 20 Mm. vom Spiegel beibehält, so bleibt der fünfte Ring fortwährend am Fadenkreuz.

Man könnte etwa vermuthen, dass die in der Nähe der Drehungsaxe gelegenen Staubtheilchen, weil sie bei der kreisförmigen oder elliptischen Gestalt der beleuchteten Fläche in grösserer Anzahl vorhanden sind als die dem Spiegel näheren und die von ihm entfernteren Theilchen, über letztere gewissermassen ein Uebergewicht erlangen, dass also die gesehene Erscheinung in der That nur von solchen Theilchen herrühre, welche jene mittlere Entfernung wirklich oder doch nahezu besitzen. Bedeckt man aber, während die bestäubte Platte z. B. einen Winkel von 45° mit dem Spiegel bildet, die Collimatorlinse mit einem Schirm aus schwarzem Carton, in welchen ein horizontaler Spalt geschnitten ist, dessen Länge ungefähr dem Durchmesser der Collimatorlinse gleichkommt, und dessen Breite (oder Höhe) 3 bis 4 Mm. beträgt, so hat jetzt der beleuchtete Theil der Staubplatte die Gestalt eines in horizontaler Richtung langgezogenen Rechtecks. Die mittleren Theilchen sind jetzt nicht mehr in grösserer Zahl vorhanden als die mehr oder weniger weit vom Spiegel entfernten, und doch bleibt die Erscheinung, abgesehen von der geringeren Lichtstärke, die nämliche wie vorhin.

Dass die nähern und die weiter entfernten Staubtheilchen nicht minder wirksam sind als die mittleren, lässt sich leicht nachweisen. Wird nämlich der eben erwähnte horizontale Spalt derart theilweise bedeckt, dass einmal nur die dem Spiegel nächsten, dann nur die von ihm entferntesten Theilchen Licht empfangen, so zeigt sich in jenem Falle ein weiteres, in diesem Falle ein engeres Ringsystem, als wenn der ganze Spalt oder nur sein mittlerer Theil offen gelassen wird. War z. B., wie oben angegeben, bei unbedecktem Spalt das Fadenkreuz auf den fünften Ring eingestellt, während die Staubplatte einen Winkel von etwa 45° mit dem Spiegel bildete, so erschien dasselbe, als nur die näheren Theilchen beleuchtet waren, zwischen dem zweiten und dritten Ring, dagegen zwischen dem sechsten und siebenten Ring, als nur die entfernteren Theilchen Licht empfingen.

Bedeckt man den mittleren Theil des horizontalen Spaltes, so dass an beiden Enden gleiche Stücke offen bleiben, so zeigen sich Ringe mit den nämlichen Durchmessern, als wenn der ganze Spalt oder nur sein mittlerer Theil offen gelassen wird.

Während also die Durchmesser der Ringsysteme, welche von den näheren Theilchen allein oder von den entfernteren Theilchen allein hervorgebracht werden, von einander sehr verschieden sind, geben diese beiden Gruppen durch ihr Zusammenwirken ein Ringsystem von den nämlichen Dimensionen, wie dasjenige, welches von den mittleren Theilchen allein erzeugt würde.

Führt man, während die bestäubte Platte mit dem Spiegel einen Winkel von etwa 45° einschliesst, ein in einem Carton angebrachtes Loch von 3 bis 4 Mm. Durchmesser vor der Collimatorlinse längs ihrem horizontalen Durchmesser vorüber, so sieht man die Ringe sich allmälig erweitern oder verengern, je nachdem die Beleuchtung von den entfernteren zu den nähern Staubtheilchen, oder umgekehrt, übergeht. Dieser Versuch liefert also Ringe, deren Dimensionen sich durch blosse Verschiebung des Cartons stetig ändern.

Da nach den bisher angeführten Versuchen die bestäubte Fläche einen beliebigen Winkel mit dem Spiegel bilden darf, so ist, wenn es sich bloss um Hervorbringung des Ringphänomens handelt, eine besondere Glasplatte als Trägerin der Bestäubung nicht einmal nöthig; um Ringe zu erzeugen, genügt es, die dem Spiegel zugewendete Fläche der Glasplatte, welche in der Mitte des Spectrometertischchens aufgestellt ist, und in den bisherigen Versuchen bloss das Licht des Collimators gegen den Spiegel zu reflectiren bestimmt war, mit einem Staubüberzug zu versehen. —

Die angeführten Thatsachen scheinen mir mit entscheidendem Gewichte dafür zu sprechen, dass das Ringsystem nicht durch diffuses, sondern durch gebeugtes Licht hervorgebracht werde.

Nach der Diffusionstheorie müsste nämlich jedes Staubtheilchen seinem Abstande vom Spiegel gemäss ein elementares Ringsystem erzeugen; diese unzähligen Ringsysteme von den verschiedensten Durchmessern würden sich, da die von verchiedenen Theilchen diffundirten Strahlen als unter sich incoıärent anzusehen sind, in der Bildebene mischen und daselbst ine mehr oder weniger gleichmässige Erleuchtung hervorbrinen. Die Diffusionstheorie vermag also von dem Ringsystem, welches bei schiefer Stellung der bestäubten Platte wahrgenommen wird, keine Rechenschaft zu geben.

Nach der Beugungstheorie dagegen stellt die bestäubte

Fläche einen beugenden Schirm vor, und die Strahlen, welche an den verschiedenen Staubtheilchen gebeugt wurden, sind als von demselben leuchtenden Punkte kommend unter sich cohärent. Man kann sich daher sämmtliche Strahlen, welche nach der Spiegelung auf dem Rückwege durch die Staubschicht nach irgend einer Richtung gebeugt werden, zu einem resultirenden Strahle vereinigt denken. Wenn das beleuchtete Stück der bestäubten Fläche einen Mittelpunkt oder doch mindestens ein Paar conjugirter Durchmesser besitzt (wenn z. B. sein Umriss eine kreisförmige, elliptische, rechteckige etc. Gestalt hat) und die Bestäubung eine gleichmässige ist, so lässt sich analog einem bekannten Satze aus der Theorie der Beugung durch kleine Oeffnungen der Nachweis führen, dass der resultirende Strahl die nämliche Phase hat, wie der durch den Mittelpunkt der beleuchteten Fläche gebeugte Elementarstrahl.

Diejenigen Strahlen, welche auf dem Hinwege vor der Spiegelung gebeugt werden, können angesehen werden, als ob sie an einem zweiten Schirme, der das Spiegelbild des ersten ist, Beugung erlitten. Sie lassen sich ebenso zu einem resultirenden Strahle vereinigen, dessen Phase in ähnlicher Weise durch den Mittelpunkt des zweiten beugenden Schirmes bestimmt wird, d. i. durch das Spiegelbild desjenigen Punktes, der für die Phase der ersten Resultante massgebend war.

Die beiden resnltirenden Strahlen, deren Phasen demnach durch die Lage eines einzigen Punktes bedingt sind, interferiren nun mit einander ganz in derselben Weise, wie zwei Elementarstrahlen, welche an diesem Punkte vor und nach der Reflexion gebeugt wurden. Ihre Interferenz gibt daher zu einem System von Ringen Anlass, deren Durchmesser nach dem angeführten Gesetze von der Entfernung des Mittelpunktes des beleuchteten Theils der Staubfläche vom Spiegel, oder, was dasselbe ist, von der mittleren Enfernung der wirksamen Staubtheilchen abhängen.

Auch wenn die oben über die Gestalt des beleuchteten Theils der gleichmässig bestäubten Fläche gemachte Voraussetzung nicht ganz strenge, sondern nur nahezu erfüllt ist, wird dieser Satz noch mit grosser Annäherung gelten. Dagegen macht sich eine sehr ungleichmässige Vertheilung der Bestäubung innerhalb des beleuchteten Raumes bei schiefer Stellung der Platte durch Verzerrungen der Ringe bemerkbar.

Da die Beugung vor und nach der Spiegelung an dem

nämlichen Schirme vor sich geht, so sind bei paralleler Stellung von Staubfläche und Spiegel die Amplituden der beiden Resultanten einander gleich oder doch nahezu gleich. Bei zunehmender Neigung der Platte bleiben diese Amplituden zwar für kleine Beugungswinkel noch immer nahezu gleich, bei grösseren Beugungswinkeln aber werden sie immer mehr einander ungleich. Dadurch erklärt es sich, dass bei wachsendem Neigungswinkel die Ringe höherer Ordnung undeutlich werden und allmälig von aussen herein verschwinden. —

Das Ringsystem zeigt sich nicht bloss, wenn, wie bei den bisher besprochenen Versuchen, zwischen der getrübten und der spiegelnden Fläche sich Luft befindet, sondern auch wenn der Zwischenraum der zu einander geneigten Flächen mit einer flüssigen oder festen lichtbrechenden Substanz ausgefüllt ist. Alsdann combinirt sich die Wirkung der Dispersion mit derjenigen der Interferenz, und ändert Gestalt und Farbe der Ringe. Dieser Fall wurde z. B. realisirt durch ein Flintglasprisma mit einem brechenden Winkel von $22^1/_2°$, dessen Hinterfläche die Rolle des Spiegels übernahm, während die Vorderfläche bestäubt war. Stellt man das Prisma so, dass die an der Vorderfläche gebrochenen Strahlen irgend einer Farbe senkrecht auf die Hinterfläche treffen (sie durchlaufen alsdann bei ihrem Hin- und Rückweg das Prisma in derselben Weise, wie ein Prisma von doppelt so grossem brechenden Winkel im Falle der kleinsten Ablenkung durchlaufen wird), so sieht man ein horizontales lineares Spectrum, umgeben von einem ovalen unsymmetrischen Ringsystem, dessen Mitte in jener Farbe liegt, welche senkrecht auf die spiegelnde Hinterfläche trifft. Das Ringsystem entsteht augenscheinlich durch Vermischung der den einzelnen Farben angehörigen Ringsysteme. Dreht man jetzt das Tischchen des Spectrometers derart, dass die Farben des Spectrums vom Roth bis zum Violett nach der Reihe senkrecht zur Hinterfläche zu stehen kommen, so sieht man den Mittelpunkt des Ringsystems dem Spectrum entlang wandern, während Gestalt und Farbe der Ringe sich ändern. —

Damit das Ringsystem zu Stande komme, ist es nicht einmal nöthig, dass die bestäubte Fläche eben sei. Ein bestäubtes Uhrglas vor den Spiegel gebracht erzeugt die Ringe ebenfalls. Hieher gehört auch der Versuch von Sir William

Herschel[1]), welcher Farbenringe auftreten sah, als er vor einem metallenen Hohlspiegel Puder in die Luft streute. Bei unserer Versuchsanordnung genügt es, über dem Zwischenraum zwischen dem Silberspiegel und der inmitten des Spectrometertischchens aufgestellten reflectirenden Glasplatte eine mit Puder, Lycopodiumsporen oder irgend einem andern feinen Staub gesättigte Baumwollflocke auszuschütteln, um jedesmal, wenn eine Staubwolke vor dem Spiegel niederfällt, das Ringsystem aufblitzen zu sehen. Auch hier dürften die Durchmesser der Ringe durch die mittlere Entfernung der Theilchen der Staubwolke vom Spiegel bedingt sein.

Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass alle erwähnten Versuche auch objectiv angestellt werden können vermöge der früher (s. Abschnitt II der citirten Abhandlung) angegebenen Methode. Bei dem Versuche mit dem Prisma empfiehlt es sich, zur Vermehrung der Lichtstärke auf dessen Hinterfläche einen kleinen Silberspiegel zu kleben.

Die angeführten Thatsachen können, wie oben bereits gezeigt wurde, zu den Gründen, welche früher (l. c.) zu Gunsten der Beugungstheorie geltend gemacht wurden, als neues Beweismittel hinzugefügt werden. Unter jenen Gründen befindet sich auch der Stokes'sche Versuch mit polarisirtem Licht; Stokes zeigte nämlich, dass, wenn polarisirtes Licht einfällt, das Licht des Ringsystems ebenfalls polarisirt ist, während es, wenn die Ringe durch diffuses Licht entstünden, depolarisirt sein müsste. In einer Arbeit, welche mir erst nach vollendetem Drucke meiner Abhandlung bekannt geworden ist, tritt Herr Exner[2]) ebenfalls für die Beugungstheorie ein, stellt jedoch die Beweiskraft des Stokes'schen Versuchs in Abrede, weil nach seiner Ansicht das am Umfange der Staubtheilchen unter nahezu streifender Incidenz reflectirte Licht, welches keine Depolarisation erfährt, allein in Betracht kommen soll. Wenn man aber überhaupt diffuses Licht als Ursache der Erscheinung annehmen will, so ist kein Grund zu der Annahme vorhanden — und Herr Exner gibt einen solchen auch nicht an, — dass ausschliesslich das durch Reflexion und nicht auch das beim Durchgang durch die Theilchen der Trübung diffundirte

---

1) Phil. Trans. 1807 p. 231.

2) Exner, über die Quetelet'schen Interferenzstreifen. Wiener Sitzungsberichte, März 1875.

Licht wirksam sei. Bei den meisten Versuchen sind nämlich die Theilchen der Trübung durchsichtig oder doch durchscheinend, und die von ihnen durchgelassene Lichtmenge dürfte die am Rande streifend reflectirte in den meisten Fällen übertreffen. Ja es gibt sogar Fälle, in welchen nur das beim Durchgang diffundirte Licht in Betracht kommt, wie z. B. wenn die Trübung durch Behauchung hervorgebracht wurde. In diesem Falle kann offenbar eine Reflexion unter nahezu streifender Incidenz gar nicht stattfinden, weil die feinen an der Glasfläche adhärirenden Wassertröpfchen mit derselben einen Randwinkel von etwa 25° bilden. In diesem und in ähnlichen Fällen behält daher das Stokes'sche Experiment seine volle Beweiskraft; in den übrigen Fällen beweist es wenigstens, dass das beim Durchgang durch die Theilchen diffundirte Licht zu dem Ringphänomen nichts beiträgt.

VII.

Bei allen bisher bekannten Versuchen über die durch getrübte Flächen hervorgebrachten Farbenringe befand sich die getrübte Fläche vor einer reinen Spiegelfläche. Nun soll gezeigt werden, dass Ringe derselben Art auch entstehen, wenn eine reine Glasplatte vor einen getrübten oder bestäubten Metallspiegel gebracht wird. Das durch's Fernrohr blickende Auge empfängt alsdann folgende drei Lichtantheile: 1. Licht, welches, bevor es zu dem Metallspiegel gelangt, an der Glasplatte reflectirt wird; 2. Licht, welches nach einmaliger Reflexion am Metallspiegel durch die Glasplatte zurückkehrt; 3. Licht, welches nachdem es vom Metallspiegel zurückgeworfen wurde, an der Glasplatte gegen den Spiegel reflectirt wird und sodann nach wiederholter Reflexion an letzterem durch die Glasplatte zurückkehrt. Steht die Glasplatte zum Spiegel parallel und treffen die einfallenden Strahlen senkrecht auf den Spiegel, so erscheint am Fadenkreuz ein einziger Lichtpunkt, in welchem diese drei Lichtmengen zusammengefasst sind. Dreht man nun lie Glasplatte ein wenig um eine verticale Axe, so spaltet sich lieser Lichtpunkt entsprechend jenen drei Lichtantheilen in drei ichtpunkte von ungleicher Intensität, von denen der eine am 'adenkreuz bleibt, während die beiden andern in gleichem Abtand diesseits und jenseits vom Fadenkreuz erscheinen. Der n Fadenkreuz bleibende hellste Lichtpunkt entspricht dem zwein Lichtantheil, von den beiden anderen gehört der hellere der

ersten, der weniger helle der dritten Lichtpartie an. Dieser letztere Lichtpunkt erscheint von einem Ringsystem begleitet, welches dieselben Dimensionen hat wie dasjenige, welches sich zeigen würde, wenn die Glasplatte bestäubt und der Spiegel blank wäre.

Wenn die Glasplatte mit dem Spiegel parallel steht, ist dieses Ringsystem kaum wahrnehmbar; da nämlich alsdann der Lichtpunkt zu dem es gehört zusammenfällt mit demjenigen, welcher durch das am Spiegel einmal reflectirte Licht erzeugt wird, so verschwinden die Ringe in dem Glanze der Aureole gebeugten Lichts, welche diesen Punkt umgibt. Erst wenn man die Glasplatte in der angegebenen Weise ein wenig dreht, tritt das Ringsystem deutlich hervor. Der zugehörige Lichtpunkt erscheint jedoch jetzt nicht in der Mitte der Ringe, weil die von der Glasplatte gegen den Spiegel reflectirten Strahlen schief auf letzteren treffen. Durch eine kleine Drehung des Spectrometertischchens kann man es aber leicht dahin bringen, dass diese Strahlen senkrecht zum Spiegel zu stehen kommen und in Folge dessen der Lichtpunkt das Centrum des Ringsystems einnimmt.

Dieses Ringsystem entsteht durch Interferenz zweier zum dritten Lichtantheil gehörigen Strahlenbündel, von denen das eine vor, das andere nach seiner Reflexion an der Glasplatte durch die Staubschicht des Spiegels gebeugt wurde. Eine leichte hierauf gegründete Rechnung zeigt, dass der Gangunterschied der beiden Strahlenbündel der nämliche ist, wie für das Ringsystem, welches eine bestäubte Fläche hervorbringt, welche sich in demselben Abstande vor einem blanken Spiegel befindet. (Vergl. Abschnitt II).

Damit haben wir jedoch nur die Wirkung der dem Spiegel zugewendeten Fläche der Glasplatte berücksichtigt; ihre zweite Fläche gibt aber in derselben Weise zu einem etwas lichtschwächeren Paare von Strahlenbündeln Anlass, welches gegen das erstere um eine der doppelten Dicke der Glasplatte entsprechende Weglänge verzögert ist, und für sich allein ein engeres Ringsystem erzeugen würde. Bei dem sehr grossen Gangunterschied, welcher zwischen den beiden Strahlenpaaren besteht, wird das Resultat ihrer Interferenz von einer einfachen Vermischung der beiden Ringsysteme praktisch nicht abweichen. Wenn, wie es in den Versuchen der Fall war, die Dicke der Glasplatte klein ist im Verhältniss zu ihrer Entfernung vom

Spiegel (die circa 2 Mm. dicke Platte war 15 bis 20 Mm. vom Spiegel entfernt), so sind die Durchmesser der Ringe niederer Ordnung in beiden Ringsystemen nur wenig von einander verschieden; erst bei den Ringen höherer Ordnung tritt eine merkliche Verschiedenheit der Ringdurchmesser ein. Die Folge davon ist, dass nur die vier bis fünf ersten Ringe deutlich sichtbar sind, jedoch mit geringerer Schärfe als die Ringe, welche eine bestäubte Fläche vor einem blanken Spiegel hervorbringt.

Um die störende Wirkung der zweiten Fläche möglichst zu beseitigen, wurde dieselbe mit einer dünnen Russschicht überzogen, welche ihr Reflexionsvermögen bedeutend schwächte, ohne jedoch die Durchsichtigkeit völlig aufzuheben. Die Ringe traten jetzt, wenn auch schon wegen der verminderten Lichtstärke nicht zahlreicher, schärfer gezeichnet hervor. Wurde die berusste Fläche dem Spiegel zugewendet, so verschwand das Ringsystem völlig.

Aus diesen Versuchen geht namentlich auch hervor, dass nicht nur im gegenwärtigen Fall, sondern überhaupt bei dieser Klasse von Erscheinungen die zwischen den beiden Flächen mehrfach reflectirten Strahlen ebenfalls berücksichtigt werden müssen, und dass daher die früher gegebene einfache Theorie, indem sie sich nur auf die einmal reflectirten Strahlen beschränkt, unvollständig ist. Eine Rechnung ähnlich derjenigen, welche aus der Theorie der Farben dünner Plättchen bekannt ist, zeigt, dass die Lage der dunkeln Ringe durch die Mitwirkung der mehrfach reflectirten Strahlen keine Aenderung erfährt. Die ausführlichere Erörterung dieses Umstandes sowie anderer theoretischer Fragen möge jedoch einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

Darauf sprach

Herr Dr. **W. Filehne**

Ueber die Wirkungsweise des Moschus.

Um die etwaige wirksame Substanz möglichst zu isoliren og ich den Moschus zuerst mit Aether aus. Der Rückstand vurde mit Alkohol behandelt. Der jetzt zurückbleibende Ioschus wurde mit Wasser, dem eine geringe Menge Weinsäure ugesetzt war, extrahirt, und der nun noch vorhandene Rest nit sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen. Die Extractionen

geschahen alle während mehrerer Tage und unter wiederholtem Erwärmen bis nahe zum Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeit. Die abfiltrirten Auszüge habe ich bei mässiger Wärme eingeengt, das ätherische und alkoholische Extract vollständig vom Aether, resp. Alkohol befreit. Die wässerigen sauren, resp. alkalischen Auszüge wurden mit doppeltkohlensaurem Natron, resp. Weinsäure neutralisirt. Am meisten hatte das ätherische Extract den specifischen Moschusgeruch, danach das alkoholische. Diese beiden Extracte wurden mit Wasser aufgenommen, welches vom Aetherextract fast gar nichts, vom Alkoholextract nur wenig löste. Das Aetherextract, sowie sein wässeriger Auszug zeigten sich bei Fröschen und Säugethieren durchaus wirkungslos. Es wurde bei Fröschen das Resultat aus einem halben Gramm Moschus in einen Lymphsack gebracht, ohne dass seitens des Gesammtverhaltens, der Motilität, Sensibilität, des Herzens etc. irgend eine Veränderung sich zeigte. Auch der alkalische Auszug liess keine Wirkung erkennen. Wirksam zeigte sich der wässerige Auszug aus dem Alkoholextracte und der saure Moschusauszug, und zwar übten beide die gleiche Wirkung.

An einem Frosche, dem das Resultat aus 0,05—0,1 Moschus in einen Lymphsack gespritzt wird, sieht man nach Ablauf von 20 Minuten ein eigenthümliches Flattern der Flanken; es contrahiren sich dabei einzelne Abschnitte der Bauchmuskeln. Bald treten ungleichmässige, zuckende Bewegungen der Augäpfel auf; die Finger und Zehen fangen an klavierspielartige Bewegungen auszuführen; dann werden auch die übrigen Körpertheile von der Bewegung ergriffen und das ganze Thier zuckt und ruckt fortwährend. Es handelt sich dabei nicht um fibrilläre Zuckungen, wie sie beispielsweise bei der Nicotinvergiftung beobachtet werden, sondern es entstehen gleichzeitige Zuckungen ganzer Muskelabschnitte, zuweilen ganzer Muskeln, die in Zwischenräumen von etwa $1/2$ Secunde auf einander folgen. Merkwürdigerweise behält das Thier in diesem Zustande vollständig seine Willensherrschaft über seine Musculatur: es entflieht in geordneten Sätzen etc. Die Durchschneidung der motorischen Nerven (z. B. des Ischiadicus) lässt die Zuckungen der zugehörigen Muskeln nicht verschwinden. Diese Zuckungen sind also nicht von einer centralen Innervation abhängig. Die Zuckungen kommen jedoch an einer Extremität nicht zu Stande, wenn man vor der Einbringung des Giftes die zu jener Extremität ziehende Arterie unterbindet. An einem Frosche, welcher

jene Zuckungen bereits zeigt, kann man dieselben durch nachträgliche Vergiftung mit Curare verschwinden lassen. Hat man vor der Curaresirung eine zuckende Extremität von der Blutcirculation ausgeschlossen, so zuckt diese fort, wenn das ganze übrige Thier in Folge der Curarewirkung gelähmt daliegt.

Nach diesen Befunden kann es sich nur um eine erregende Einwirkung des Giftes entweder auf die peripherischen Abschnitte der Nervenstämme oder auf die intramusculären Nervenfasern oder auf die eigentlichen Endigungen letzterer in der Muskelfaser handeln. Die zuletzt genannte Möglichkeit kann wohl deshalb ausgeschlossen werden, weil stets ganze Muskelabschnitte zu gleicher Zeit zucken, während sich die Erregungszustände der Nervenfaser-Endigungen in fibrillären Contractionen äussern müssten. Die Erregung muss vielmehr dort angreifen, wo noch eine grosse Zahl von Nervenfasern zusammenliegt, d. i. in der Peripherie der motorischen Stämme, resp. in den intramusculären (aber noch extrafibrillären) Nerven.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die beschriebenen Zuckungen für einige Zeit (bis zu einer halben Minute) verschwinden, wenn man die Nervenstämme mit einer stumpfen Scheere durchtrennt. Dieser Umstand zusammen mit der Thatsache, dass das vergiftete Thier seine volle Willensherrschaft über seine Musculatur behält, scheint dafür zu sprechen, dass jede stärkere Erregung der Nervenfaser die durch das Gift herbeigeführten Entladungen gleichsam zu übertönen und so das Auftreten der Muskelzuckungen zu hindern vermag.

Während der besprochenen Vergiftung lässt sich beim Frosche keine deutliche Veränderung der Herzaction beobachten. Dagegen zeigt die benutzte Substanz bei Warmblütern eine deutliche Einwirkung auf das Herz, über die ich später weitere Mittheilungen bringen zu können hoffe. Jedenfalls ist aber schon jetzt durch meine Untersuchung der bisher noch vollständig fehlende Beweis gebracht, dass Moschus überhaupt Nervensubstanz erregt.

Schliesslich legte Herr Prof. Reess vor:

inige Bemerkungen über „fleischessende“ Pflanzen.

Von **M. Reess** und **H. Will.**

Hooker's Vortrag auf der Naturforscherversammlung zu 'elfast (abgedruckt in „Nature“ 3. Septb. 1874) veranlasste uns,

einen wesentlichen Theil der dort veröffentlichten Beobachtungen nachzuprüfen. Doch vergingen Winter und Frühjahr, ehe wir in den Besitz durchaus versuchstüchtiger Pflanzen, zunächst nur von *Dionaea muscipula*, gelangten. An die besondere Untersuchung dieser Pflanze dachten wir die allgemeine Frage anzuschliessen, ob etwa die Abscheidung verdauender Säfte, mit oder ohne darauf folgende Ernährung der Pflanze, eine an Drüsenhaaren häufiger vorkommende Erscheinung sei.

I.

Die Versuche mit *Dionaea muscipula* wurden im Frühsommer 1875 ausgeführt. Hühnereiweisswürfel, Insecten, zumeist aber Fibrinflocken (theils frisch, theils mit einer Salzsäure von 2 pro mille behandelt, dann wieder ausgewaschen) wurden auf die Drüsenfläche von *Dionaea*blättern gebracht; zur Gegenprobe kamen entsprechende Stückchen auf den drüsenlosen Blattstiel. Die Pflanzen standen selbstverständlich feucht unter Glocken. Die Qualität des Fibrins wurde meist gleichzeitig durch Pepsin geprüft. —

Das Gesammtergebniss ausgedehnter Versuchsreihen hob keineswegs jeden Zweifel. Häufig traten sowohl auf der Drüsenfläche, als auf dem Blattstiel anscheinend gleichartige Zersetzungsvorgänge ein. Wiederholt ging bei 8—10 tägigem Verweilen einer Fibrinflocke von der Grösse eines Reiskorns der belegte Theil des Blattes in Fäulniss über. Nur in einzelnen Fällen konnte man eine augenscheinliche Steigerung einer sauren Abscheidung wahrnehmen, welche zuweilen sogar an der Blattspitze abtropfte. Auch war bei einer grösseren Anzahl der Versuche nicht zu verkennen, dass die Auflösung der Fibrinflocken auf der Drüsenfläche eher erfolgte, als auf dem Control-Blattstiel, und dass dieselbe überhaupt um so rascher vor sich ging, je drüsenreicher das Versuchsblatt war. Ueber eine etwa stattfindende Absorption seitens der Pflanze liess sich mit blossem Auge nichts entscheiden; die mikroskopische Untersuchung wurde damals noch versäumt.

So erwies sich *Dionaea* für die rasche Aufklärung der Hauptfrage wenig günstig. Wenn auch ein Theil unserer Versuche mit dieser Pflanze nur desshalb unentschieden blieb, weil wir dabei zu grosse Fibrinstückchen verwandten, so wird doch

ganz allgemein bei *Dionaea* die Beobachtung dadurch beeinträchtigt, dass die massgebenden Vorgänge im geschlossenen Blatt sich vollziehen. (Die gleiche Klage bei Darwin, Insectivorous plants p. 301, 304).

Wir griffen darum gegen Ende Juni's zu *Drosera rotundifolia.*

Da gab schon die erste Versuchsreihe rasche Auskunft. Der Unterschied in der chemischen Reaction gereizter und nicht gereizter Drüsen fiel auf. Die auf wohl entwickelte Blätter gebrachten, mit der verdünnten Salzsäure erst etwas gequollenen, dann gründlich wieder ausgewaschenen Fibrinflocken waren in 24 Stunden vollständig aufgelöst.

Um nun die chemische Wirkung des vermutheten Ferments möglichst rein zu gewinnen, wurde alsbald aus einer grösseren Menge reich abscheidender, zum Theil mit kleinen Insecten bedeckter Blätter nach dem Hüfner'schen Verfahren (Journ. f. prakt. Chemie, Neue Folge V. 377) ein Glycerinauszug bereitet, und damit in Probirröhrchen folgende Versuchsreihen angestellt:

1. Glycerinextract mit in der verdünnten Salzsäure gequollenem, dann gründlich ausgewaschenem Fibrin:
2. Glycerinextract mit ebenso behandeltem Fibrin und einigen Tropfen der verdünnten Salzsäure;
3. Die verdünnte Salzsäure mit demselben Fibrin.

Ergebniss nach 18 Stunden:

1. Unverändert;
2. Fibrin klar gelöst, bis auf ein winziges häutiges Restchen;
3. Fibrin wolkig gequollen, nicht aufgelöst.

Der gleiche Versuch wurde wenigstens 12 Mal wiederholt, stets mit dem gleichen Ergebniss: In Tagesfrist zeigte sich, bei einer Zimmertemperatur zwischen 19 und 25^{0} C., die Fibrinprobe im salzsauren Glycerinauszug gelöst, uweilen sogar ohne den oben erwähnten häutigen 'ückstand. Die Lösung trat um so rascher ein, je ıehr Glycerinextract angewandt wurde (4, 8, 16 'ropfen). Die Probe in Salzsäure war in der gleichen .eit nur aufgequollen, die im nicht angesäuerten łlycerinauszug unverändert geblieben.

Zwar reagirte der reine Glycerinauszug noch etwas sauer,

die Hauptmenge der Drüsensäure war aber jedenfalls durch das der Glycerinextraction vorhergehende mehrtägige Liegen in Alkohol verloren gegangen; darum musste die Drüsensäure bei den Lösungsversuchen durch verdünnte Salzsäure ersetzt werden. Die Glycerinlösung des Fibrins gab mit Kupfervitriol und Kali intensive Peptonreaction. —

Die verdauende Wirkung der Drüsenabscheidung von *Drosera* stand uns nun ausser Zweifel *).

Auch wurde die Absorption von Seiten der Pflanze dann makroskopisch durch einige Versuche dargethan, von welchen nur einer aufgeführt sein mag.

Ein reines ausgewachsenes Blatt einer *Drosera*pflanze wurde am 6. Juli mit einer frischen, nicht gesäuerten Fibrinflocke von etwa 1 Mm. Dicke auf 3 Mm. Länge belegt. Die Pflanze stand, von einer Glocke bedeckt, bis zum 27. Juli unter sorgsamer Beobachtung. Während derselben löste sich die Fibrinflocke von unten her ganz allmählich auf. Ihre Masse nahm ab und war zuletzt bis auf einen winzigen häutigen Rest verschwunden. Sie konnte nur in die Blattsubstanz selbst übergegangen sein. —

So weit waren unsere Untersuchungen gediehen, als zu Ende Juli's Darwin's Buch zu uns gelangte. Die darin beigebrachte überwältigende Fülle ineinandergreifender Beweismittel macht unsere obigen Mittheilungen objectiv überflüssig. Doch können wir vielleicht zur Bekehrung eines Zweiflers immerhin noch beitragen.

Wir haben uns dann zunächst weiter bemüht, dem chemischen Charakter der Säure in dem *Drosera*-Secret genauer nachzugehen.

Zur Gewinnung grösserer Mengen Säure wurden, nach Darwin's Vorgang (a. a. O. 96) einige Tausend *Drosera*pflanzen mit Glasstaub gereizt, dann, weil das Abwaschen des Schleims von der grossen Menge der Blätter kaum ausführbar

---

*) Um dem möglichen Einwurf zu begegnen, dass die verdauende Substanz nicht aus den Blättern, sondern etwa aus den Insectenleichen ausgezogen worden sein könne, braucht einstweilen nur auf den weiter besprochenen Versuch mit der reinen lebenden Pflanze verwiesen zu werden. — Uebrigens muss das gleiche Verfahren in allen Fällen, wo der Verdauungsversuch auf der lebenden Pflanze schwierig oder unsicher erscheint (vergl. Darwin a. a. O. 345) sofort klare Ergebnisse liefern.

erschien, durch mehrstündiges Liegen in destillirtem Wasser ausgezogen. — Die von H. Will im Laboratorium des Herrn Prof. von Gorup ausgeführte Analyse des wässerigen Auszugs wies ein Gemisch flüchtiger Fettsäuren auf, unter welchen Ameisensäure sicher erkannt, Propion- und Buttersäure nach dem Geruch vermuthet wurden. Eine vollständige analytische Bestimmung gelang bei der immer noch geringen Menge des Materials H. Will ebensowenig als Frankland (Darwin a. a. O. 88 Anm.). Mit des Letzteren Angaben stimmt die Vermuthung von Butter- und Propionsäure. Dagegen könnte die von H. Will reichlich nachgewiesene, von Frankland aber ausdrücklich vermisste Ameisensäure auch aus dem Blattgewebe selbst stammen.

Die Darstellung des Fermentes in untersuchenswerther Menge haben wir noch nicht unternommen.

II.

Hinsichtlich der vermutheten anderweitigen Verbreitung verdauender Secrete an Drüsenhaaren hatten wir, ohne Kenntniss von den betreffenden Darwin'schen Versuchen (a. a. O. 344 ff.), zunächst *Primula chinensis* und *Hyoscyamus niger* ins Auge gefasst. Verdauungsversuche an den lebenden Pflanzen mit Hühnereiweiss und Fibrin fielen bei Beiden verneinend aus. Auch der Glycerinauszug von *Hyoscyamus* erwies sich wirkungslos.

Diese Ergebnisse stimmen mit den von Darwin an *Primula chinensis* bezw. *Nicotiana* gewonnenen überein (a. a. O. 350).

III.

In den ausführlichen anatomischen Darlegungen von Darwin haben wir ein bestimmtes Eingehen auf die Function der Spiralfaserzellen in den Drüsenköpfen von *Drosera* vermisst (Darwin a. a. O. 7). Desshalb sei noch die einfache Hinweisung darauf gestattet, dass bei den verschiedenen Typen „fleischfressender" Pflanzen diese mit Flüssigkeit gefüllten Spiralfaserzellen, verbunden mit den Gefässbündelendigungen, als Wasserleitungszweige in oder unter den secernirenden Drüsen dann aufzutreten pflegen, wenn eine anhaltende, oder im Verhältniss zur abscheidenden Fläche sehr beträchtliche Wasserabscheidung Regel ist. Sie fehlen *Dionaea* und *Aldrovandia*, von denen die erste nur auf Reiz in die geschlossene

Blattklappe secernirt, die andere aber im Wasser lebt, sie erscheinen dagegen gleichmässig bei den ausgiebig secernirenden Pflanzen, wie *Drosera, Drosophyllum, Roridula* (Darwin a. a. O. 359), *Cephalotus* [1]) und *Nepenthes.* Ueber *Pinguicula, Darlingtonia* und *Sarracenia,* von denen zumal die letztere von Neuem anatomisch untersucht sein will, steht uns kein Urtheil zu. —

Sitzung vom 13. December 1875.

Herr **Prof. Dr. v. Gorup-Besanez**

berichtete über:

Weitere Beobachtungen über diastatische und peptonbildende Fermente im Pflanzenreiche.

Zur Zeit der ersten Mittheilung über diesen Gegenstand [2]) ahnte ich nicht, wie bald meine bis dahin ganz vereinzelt stehenden, und wie es scheint, mit Misstrauen aufgenommenen Beobachtungen, in den merkwürdigen, mir damals noch unbekannten Mittheilungen von J. D. Hooker und Ch. Darwin über fleischfressende Pflanzen, indirecte Bestätigung finden sollten, und kaum mochte Ch. Darwin vermuthet haben, dass ihm bald nach dem Niederschreiben des Satzes [3]): es möge sich bei der schon von J. Sachs nachgewiesenen Lösung und chemischen Metamorphose der Stärke und der Eiweisskörper in den Pflanzen durch Vermittelung von aus dem Keime in das Endosperm übergehenden Stoffen um Fermentwirkungen handeln, — für die Richtigkeit dieser Voraussetzung bereits ein directer Beweis zugehen würde.

1) *Cephalotus*, dessen Kannen unseres Wissens noch nicht anatomisch untersucht sind, stimmt im Wesentlichen mit *Nepenthes.* Die Secretion geht aus von zwei an den Seiten der Kanne nach hinten ansteigenden symmetrischen, purpurrothen Schwielen. Diese sind unten am dicksten und scharf abgegrenzt und verflachen sich nach ihrem welligen oberen Rand. Jede Schwiele führt 40—50 stecknadelkopfgrosse, farblose, in Taschen eingesenkte, kugelige, vielzellige Drüsen, denen von *Nepenthes* in der Hauptsache entsprechend. —

2) Diese Ber. Sitz. v. 8. Nov. 1874.

3) Ch. Darwin: Insectivorous plants. London 1875. p. 362.

Beschränkte sich dieser directe Beweis damals aber auf nur eine Pflanzenspecies, so bin ich heute in der Lage, nicht nur meine früheren Angaben nach wiederholter Prüfung in allen Puncten aufrecht zu erhalten, sondern das Vorkommen gleichzeitig diastatisch und peptonbildend wirkender Fermente als ein im Pflanzenreiche keineswegs vereinzeltes zu bezeichnen. Ich habe nämlich derartige Fermente ausser den Wickensamen bisher nachgewiesen: in den Samen von Cannabis sativa, von Linum usitatissimum und in der gekeimten Gerste, und zwar im Luftmalze ebensowohl, wie im sogenannten gelben Darrmalze. Ungekeimte Gerste gab ein negatives Resultat, was angesichts der längst gekannten Thatsache, dass die sogenannte Diastase, das diastatische Ferment κατ' ἐξοχήν, sich erst während des Keimens der Gerste entwickelt, von vornherein nicht anders zu erwarten war und nur insoferne nicht ohne Interesse ist, als daraus die gleichzeitige Bildung des diastatischen und des peptonbildenden Fermentes gefolgert werden muss. Die Frage, ob die Diastase von Payen und Persoz, nach der von ihnen angegebenen Methode dargestellt, auf Eiweisskörper peptonisirend wirkt, bleibt dadurch vorläufig unberührt, da die von mir aus Malz erhaltenen Fermente nach einer wesentlich abweichenden Methode gewonnen wurden; doch dürfte die Angabe: die Diastase wirke nicht auf Eiweiss und ähnliche Stoffe, kaum als Gegenbeweis angesehen werden. Jedenfalls wäre diese Angabe mittelst der uns jetzt zu Gebote stehenden Methoden zu prüfen, was zu thun ich mir vorbehalte. Zur Isolirung der Fermente wurde stets die in meiner ersten Mittheilung beschriebene Hüfner'sche Methode benutzt, und ist es mir gelungen, durch wiederholte Fällung der Glycerinlösungen mittelst ätherhaltigen Alcohols das Wickenferment schneeweis und pulverisirbar zu erhalten. So dargestellt, färbte es sich auch nach monatelangem Stehen in verschlossenen Gefässen nicht im Geringsten, und blieb auch nach mehreren Wochen wirksam. Durch alle Reinigungsversuche gelang es nicht, den Körper aschenfrei zu erhalten. In iem quantitativen Versuche erhielt ich 7,76 pCt. Asche und irde dieser Aschengehalt durch wiederholtes Lösen und Aus'len nicht wesentlich herabgedrückt. Eine Stickstoffbestimmung b nach Abzug der Asche nur 4,3 pCt. Stickstoff; demnach el weniger, als Hüfner in dem Pankreasferment gefunden tte[1]. Bemerkenswerth erscheint der bei allen bis nun über-

1) Journ. f. pract. Ch. N. F. Bd. V. S. 381.

haupt studirten Fermenten wiederkehrende hohe Aschengehalt, der den Gedanken nahe legt, es möge derselbe nicht blos bei der Hefe ein wesentlicher sein. Ich glaube übrigens, dass bei Körpern, wie es die in Frage stehenden sind, Elementaranalysen über ihre Natur wenig Aufschluss geben können, denn einerseits ist ihre chemische Individualität zu fraglich, und andererseits wird dadurch ihre Wirkung, wie die Dinge gegenwärtig liegen, nicht im Mindesten verständlicher.

Nachdem ich mich durch zahlreiche, auch nach meiner ersten Mittheilung noch fortgesetzte Versuche von der energisch diastatischen und peptonbildenden Wirkung des Wickenfermentes zur Genüge überzeugt hatte, wobei aber zum Nachweise der peptonisirenden Wirkung stets nach der Gruenhagen'schen Methode präparirtes Fibrin aus Ochsen- und Schweineblut zur Verwendung kam, hielt ich es nicht für überflüssig zu versuchen, ob das Wickenferment auch geronnenes Albumin unter Mitwirkung höchst verdünnter Salzsäure in Lösung zu bringen und in Peptone zu verwandeln vermöge. Um dies zu ermitteln, wurde ein Würfelchen geronnenen Eiweisses (von einem hart gekochten Hühnerei) in einer Proberöhre mit etwas Salzsäure von 0,2 pCt. Säuregehalt und einigen Tropfen der wässrigen Fermentlösung versetzt, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 24stündiger, noch deutlicher aber nach 48stündiger Einwirkung zeigten sich die Kanten des Eiweisswürfelchens durchscheinend und angegriffen, und gab das Filtrat sämmtliche Peptonreactionen in grosser Schärfe. Doch war, was bei der grösseren Resistenzfähigkeit des geronnenen Eiweisses nicht Wunder nehmen kann, die Wirkung des Fermentes hier eine weit schwächere, wie bei Anwendung von zur Gallerte gequollenem Fibrin.

Was den Nachweis der Peptone anbelangt, so habe ich durch meine Collegen, die Herren Rosenthal und Leube, seither darauf aufmerksam gemacht, in der sogenannten Biuretreaction die empfindlichste und sicherste positive Reaction auf Peptone erkannt, deren sonstige Merkmale bekanntlich mehr negativer Natur sind. Peptonlösungen färben sich mit etwas Kalioder Natronlauge und ein oder zwei Tropfen einer höchst verdünnten Kupfersulfatlösung versetzt, deutlich und rein blassrosa, während Lösungen, welche noch unveränderte Eiweisskörper enthalten, dadurch, wie ich mich überzeugte, violett, und wenn sie ausschliesslich nur solche enthalten, rein blau gefärbt werden. Soll

übrigens die Reaction gelingen, so muss die Kupfersulfatlösung so sehr verdünnt sein, dass ihre Färbung erst wahrnehmbar wird wenn man sie in einer Proberöhre von oben herab betrachtet. Auch ist jeder Ueberschuss derselben auf das Sorgfältigste zu vermeiden. Von der Sicherheit dieser Reaction habe ich mich vielfach überzeugt und namentlich auch gefunden, dass, wenn Lösungen gleichzeitig Peptone und unveränderte Eiweisskörper enthalten und man die letzteren, sei es durch Kochen, Abdampfen, oder durch Neutralisation der sauren Lösungen entfernt, die Filtrate die Biuretreaction in vollkommener Reinheit geben.

Bei allen von mir angestellten Beobachtungen wurde stets ein Controlversuch mit Fibrin und Salzsäure von der angegebenen Verdünnung allein gemacht. Stets ging auch hier ein Theil des Fibrins in Lösung, allein die filtrirte Lösung gab mit Ammoniak höchst vorsichtig neutralisirt, das sogenannte Neutralisationspräcipitat (Syntonin, Parapepton Meissner's) wurde durch Blutlaugensalz gefällt, und gab mit verdünnter Kupfersulfatlösung und Kali- oder Natronlauge niemals eine rosarothe, sondern stets eine rein blaue Färbung. Anderseits beobachtete ich auch bei den Versuchen mit Fermentlösung, dass die Filtrate, neutralisirt zuweilen ein geringes Neutralisationspräcipitat gaben, und durch Blutlaugensalz noch getrübt wurden. Bei dem weitaus am Kräftigsten wirkenden Wickenfermente waren jedoch in den meisten Fällen unveränderte Eiweisskörper in den Lösungen nicht mehr nachweisbar, d. h. man erhielt Filtrate, welche beim Kochen völlig klar blieben, weder durch Mineralsäuren, noch durch Blutlaugensalz, noch endlich durch Eisenchlorid und Kupfersulfat mehr gefällt wurden, dagegen die Biuretreaction ganz rein gaben. In einem Falle blieb die Lösung, welche durch Blutlaugensalz noch getrübt wurde, und mit Kupfersulfat und Natronlauge eine Färbung annahm, deren Rosa eine starke Beimischung von Violett hatte, beim Kochen völlig klar, als sie jedoch in einem Porzellanschälchen im Wasserbade verdunstet wurde, schieden sich schon während des Abdampfens caseinähnliche Häutchen ab, und es löste sich der Rückstand nur theilweise in Wasser. Diese Lösung gab aber nun die Biuretreaction in vollkommener Schärfe und Reinheit. Längst bekannt ist es, dass auch bei der Pepsinverdauung durchaus nicht immer alle Eiweisskörper in Peptone verwandelt werden, sondern theilweise noch als solche in Lösung gehen (Brücke).

Da in neuester Zeit die Ansicht ausgesprochen wurde [1]), das Pankreaspepton sei nichts weiter wie ein Gemenge von Leucin, Tyrosin und noch zwei anderen Zersetzungsproducten der Eiweisskörper, und mich selbst das Auftreten des Leucins neben Asparagin in den Wickenkeimen [2]) auf den Gedanken einer Fermentwirkung gebracht hattte, so liess ich auf eine grössere Menge aufgequollenen Fibrins (etwa 300 Grm.) Wickenferment, und die mehrfach erwähnte höchst verdünnte Salzsäure einwirken. Nach mehrtägiger Einwirkung wurde das Filtrat mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat von Bleiessigniederschlage durch Schwefelwasserstoff entbleit, und die so erhaltene Lösung der Peptone im Wasserbade vorsichtig bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdunstet. Dieser klare, gelblich gefärbte Syrup zeigte jedoch auch nach monatelangem Stehen nicht die geringste Neigung, Krystalle abzuscheiden. Durch Alcohol wurde er nur in grossem Ueberschusse gefällt, und es setzte sich der anfänglich weisse, sehr fein vertheilte Niederschlag in Gestalt eines ölig-flüssigen Absatzes zu Boden. Es konnte weder Leucin und Tyrosin, noch Asparagin nachgewiesen werden, und ebenso wenig liess sich im Bleiessigniederschlage Asparaginsäure auffinden. Die Lösung zeigte im Uebrigen alle Reactionen der Peptone, namentlich auch die Biuretreaction.

Die Versuche mit Hanf- und Leinsamen wurden von Herrn Hermann Will, der mich schon bei meinen früheren Beobachtungen unterstützt hatte, unter meiner Leitung ausgeführt. Hanf- und Leinsamen der letzten Ernte (1874) wurden bei Beginn des Sommers in Arbeit genommen und daraus nach dem bei den Wickensamen benützten Verfahren durch Fällung der Glycerinauszüge mit ätherhaltigem Alcohol Niederschläge erhalten, die in wässeriger, so wie in glyceriniger Lösung diastatisch und peptonbildend wirkten. Schon nach etwa einstündiger Einwirkung einiger Tropfen dieser Lösungen auf dünnen Stärkekleister bei mittlerer Zimmertemperatur konnte durch Fehling'sche Flüssigkeit ebensowohl, wie durch die Gährungsprobe mit wohl ausgewaschener Bierhefe Traubenzucker nachgewiesen werden, während gleichzeitig angestellte Controlversuche mit Stärkekleister allein, und solchem, dem einige Tropfen Glycerin zugesetzt waren, stets negative Resultate lieferten. Die peptonisi-

1) Huppert: Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. VI. S. 1279.

2) Diese Ber. Sitzung v. 2. Febr 1874.

rende Wirkung der aus Hanf- und Leinsamen erhaltenen Fermente wurde in zwei Versuchsreihen ebenfalls festgestellt. Nach 2 bis 3 stündiger Einwirkung einer wässerigen Fermentlösung auf durch Salzsäure von 0,2 pCt. zur Gallerte gequollenes Fibrin war ein Theil des letzteren verflüssigt, die Filtrate gaben mit höchst verdünnter Kupfersulfatlösung und Natronlauge rein rosarothe Färbung, blieben beim Kochen klar, gaben durch Mineralsäuren und durch Ferrocyankalium keine Fällung, wurden aber durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid, Phosphorwolframsäure und Jodquecksilberkalium gefällt. Ein Controlversuch mit Salzsäure allein gab, wie immer, ein negatives Resultat.

Zu den Versuchen mit gekeimter Gerste wurde gelbes Darrmalz und Luftmalz verwendet. Die Glycerinauszüge beider gaben mit ätherhaltigem Alcohol flockige Niederschläge, deren Lösungen kräftige diastatische Wirkungen äusserten, und ebenso unzweifelhaft peptonisirend wirkten. Frühere Versuche mit Luftmalz gaben bezüglich der peptonbildenden Wirkung negative Resultate, wie sich später herausstellte, wegen ungenügender Reinigung des Fermentes.

Versuche mit Lupinensamen gaben durchaus negative Resultate, desgleichen solche mit Secale cornutum. Herr Herm. Will ist gegenwärtig damit beschäftigt, Bohnen und Mandeln auf Fermente zu prüfen.

Hierauf legte derselbe folgende

Untersuchungen aus dem Laboratorium des Prof. von Gorup-Besanez

vor:

I. **Dr. Fr. Becker.** Ueber einige Tellurverbindungen.

1) Reindarstellung des Tellurs. Das Rohtellur bezog ich von Lenoir und Forster in Wien. Es enthielt 75—80% Tellur. Zur Darstellung von chemisch-reinem Tellur wurde das)hmaterial im Wasserstoffstrome sublimirt. Die Sublimation) die besten Resultate bei folgender Ausführung:

In eine 80 Centim. lange Verbrennungsröhre schob ich einen ıbestpfropfen so ein, dass er noch 20 Centim. vom Ende ent- ·nt war, füllte dann das zerkleinerte Rohtellur darauf, setzte ıen Asbestpfropfen vor, verband das hintere Ende der Röhre t einem Wasserstoffentwickelungsapparate, der völlig trockenes

Wasserstoffgas lieferte, das vordere Ende aber mit einer abwärts gebogenen Röhre und erhitzte im Verbrennungsofen zum Glühen. Die Röhre muss vom hinteren Ende bis etwas über den zweiten Asbestpfropfen glühen und zwar heftig, der Wasserstoffstrom muss ferner ein ununterbrochener sein, nur dann geht die Sublimation leicht und schnell von statten.

Der zwischen den Asbestpfropfen befindliche Rückstand, die Tellurmetalle enthaltend, die durch Erhitzen kein Tellur mehr abgeben, wurde, um alles Tellur zu erhalten, im trockenen Chlorgas erhitzt. Unter Feuererscheinung bildete sich Tellurchlorid, welches sich im kälteren Theile des Apparates zu einem gelblichweissen Pulver verdichtete, während die nichtflüchtigen Chlormetalle zurückblieben. Zu den bekannten Eigenschaften des reinen Tellurs möchte ich hinzufügen, dass dünne Schichten desselben geschmolzen gelblichbraun und durchscheinend sind.

2) Bildung von Tellurwasserstoff bei der Sublimation des Tellurs in Wasserstoffstrome. A. Löwe [1]) fand, dass sich bei der Sublimation des Tellurs im Wasserstoffstrome geringe Mengen Tellurwasserstoff bilden, was jedoch Wöhler und Schönlein nicht beobachten konnten. In der mir zu Gebote stehenden Literatur konnte ich nichts darüber finden, ob diese Frage erledigt sei. Ich stellte daher zur Entscheidung derselben nachstehenden Versuch an:

Die Sublimation des Tellurs im Wasserstoffstrome wurde, wie oben beschrieben, vorgenommen, nur kam, um das Hinüberreissen von Tellur vollständig zu hindern, vorn in die Verbrennungsröhre noch ein dichter Asbestpfropfen. Die mit dem vorderen Ende der Verbrennungsröhre verbundene Gasableitungsröhre wurde mehrmals U förmig gebogen und endete abermals in eine U röhre, in der sich als Sperrflüssigkeit Kalilauge befand. Als hierauf die Sublimation in Gang gesetzt wurde, nahm die Kalilauge sehr bald die characteristische rothe Färbung des Hydrotellurkaliums an. Dass die Färbung wirklich von Tellur herrührte, wurde dann noch durch die gewöhnlichen Reactionen nachgewiesen.

Ich glaube hiedurch die Bildung von Tellurwasserstoff nachgewiesen zu haben. Die Menge des in der Kalilauge enthaltenen Tellurs war übrigens sehr gering und konnte daher leicht

---

1) Journ. f. pract. Ch. Bd. LXXI. 207.

übersehen werden, wenn man sich nur auf die Flammenfärbung des entweichenden Gases verliess.

3) Darstellung der Tellursäure. Die Tellursäure wurde zuerst von Berzelius durch Einleiten von Chlor in die alkalische Lösung der tellurigen Säure dargestellt. Ich arbeitete genau nach der Vorschrift, musste aber einen ganzen Tag Chlor einleiten, ehe alle tellurige Säure in Tellursäure übergeführt war. Ich kann daher A. Oppenheim's Angabe, dass auf diesem Wege sehr schwer Tellursäure darzustellen ist, nur bestätigen. Ich versuchte nun Oppenheim's Methode, nämlich Schmelzen von tellurigsaurem Kalium mit Kaliumchlorat. Hiebei traten jedoch einige Missstände auf; erhitzt man nämlich das Gemisch zu stark, so wird ein Theil der gebildeten Tellursäure wieder zu telluriger Säure reducirt; erhitzt man aber zu schwach, so wird nicht alle tellurige Säure in Tellursäure übergeführt. Ein weiterer Uebelstand ist der, dass wegen der heftigen Einwirkung des Kaliumchlorats ein Spritzen der Masse nicht zu vermeiden ist. Auch durch Schmelzen von Tellur selbst mit Kalihydrat und Kaliumchlorat kann man Tellursäure erhalten; doch ist dann die Einwirkung des Kaliumchlorates eine noch viel heftigere. Durch die Methode, die in Folgendem beschrieben ist, gelang es mir die Tellursäure ohne allen Verlust und in sehr bequemer Weise zu erhalten. Ich liess auf gelöste tellurige Säure verschiedene Oxydationsmittel einwirken und fand, dass die salpetersaure Lösung der tellurigen Säure mit Bleisuperoxyd versetzt, sich leicht und schnell zu Tellursäure oxydirt. Man verfährt am zweckmässigsten wie folgt:

Fein gepulvertes Tellur wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, wobei ein Ueberschuss von Tellur und jedes Erwärmen vermieden werden muss, damit sich keine wasserfreie tellurige Säure ausscheidet. Hierauf wird Bleisuperoxyd in einigem Ueberschusse zugefügt und so lange gekocht, bis einige Tropfen der filtrirten Flüssigkeit mit Zinnchlorür versetzt, eine braune Färbung nicht sofort hervorrufen. Sollte dies nach einstündiger Einwirkung nicht der Fall sein, so fehlt es entweder an Salpetersäure oder an Bleisuperoxyd. Ist alle tellurige Säure in Tellursäure übergeführt, so wird filtrirt, im Filtrate das Blei durch Schwefelsäure ausgefällt, wobei jeder Ueberschuss zu vermeiden ist und das Filtrat hievon zur Austreibung der Salpetersäure im Wasserbade eingedampft. Dampft man auf freiem Feuer ein und ist nicht sehr vorsichtig, so kann die Temperatur zuletzt so

hoch steigen, dass die Tellursäure ihr Wasser verliert und in unlösliches Tellursäureanhydrid übergeht. Die eingedampfte Masse wird mit Alcohol und Aether einige Zeit digerirt, um alle Schwefelsäure zu entfernen. Ist dies geschehen, so wird der Rückstand in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, von etwa noch vorhandenem schwefelsauren Blei abfiltrirt, und die Tellursäure dann durch zweimaliges Umkrystallisiren völlig rein erhalten. Die Krystallisation bewerkstelligt man im luftverdünnten Raume. Bei dieser bequemen Darstellungsweise, wobei man die Säure leicht vollkommen rein erhält, hat man so gut wie gar keinen Verlust. Aus der salpetersauren Lösung der tellurigen Säure mit Bleisuperoxyd krystallisirt nach dem Erkalten ein Salz heraus, das ich zuerst für die schon von A. Oppenheim dargestellte Doppelverbindung von tellursaurem und salpetersaurem Blei hielt. Die Analyse ergab jedoch, dass es nur salpetersaures Blei war.

4) Tellur und Schwefel. Tellurige Säure wie Tellursäure werden nach Berzelius[1]) aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt und zwar erhielt er im ersten Falle Tellursupersulfür: TeS_2, im letzteren aber Tellursupersulfid TeS_3. Ich habe diese Niederschläge analysirt und dafür in der That die diesen Formeln entsprechenden Zahlen erhalten. Da jedoch die Tellursäure so leicht zu telluriger Säure reducirt wird, weil das dritte Sauerstoffatom nur mit geringer Kraft vom Tellur festgehalten wird, so lag es nahe zu vermuthen, dass die Tellursäure durch Schwefelwasserstoff in tellurige Säure unter Ausscheidung von Wasser und Schwefel, und dann erst in Tellursupersulfür verwandelt werde:

$$TeO_3 + H_2S = TeO_2 + H_2O + S$$
$$TeO_2 + 2H_2S = TeS_2 + 2H_2O.$$

Um darüber Aufschluss zu erhalten, wurde der durch Fällung der Tellursäure mit Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag, (nach Berzelius TeS_3) fein zerrieben, längere Zeit mit Schwefelkohlenstoff digerirt. Nach einigen Stunden hatte dieser viel Schwefel gelöst und gab der Rückstand bei der quantitativen Schwefelbestimmung 6,45% Schwefel, während die Formel: TeS_3 42,85, und die Formel TeS_2 33,33% Schwefol erfordert. Es kann mithin der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Rückstand

1) Ann. d. Chem. Pharm. VIII. 413.

keine der obigen Verbindungen sein. Der durch Fällung der tellurigen Säure mit Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag, in gleicher Weise mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, gab einen Rückstand, der bei einer quantitativen Schwefelbestimmung gar nur 3,69% Schwefel lieferte. Berücksichtigt man, dass sich die Niederschläge sehr schwer fein pulvern lassen und sich stark zusammenballen, so liegt es nahe, den gefundenen geringen Schwefelgehalt auf unvollkommene Extraction desselben zurückzuführen. Jedenfalls aber wird man aus diesen Beobachtungen den Schluss ziehen dürfen, dass die durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschläge als chemische Verbindungen nicht angesehen werden können, sondern Gemenge von Tellur und Schwefel in annähernd constanten Verhältnissen sind:

$$TeO_2 + 2H_2S = Te + S_2 + 2H_2O$$
$$TeO_3 + 3H_2S = Te + S_3 + 3H_3O.$$

Hiemit soll jedoch durchaus nicht gesagt sein, dass durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von telluriger Säure u. s. w. keine Schwefelverbindung des Tellurs entsteht, sondern ich glaube im Gegentheil, dass im Anfange allerdings sich Verbindungen bilden, die sich aber alsbald wieder zersetzen. Beobachtet man nämlich die Lösung der tellurigen Säure, in welche Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, näher, so sieht man, wie jede Schwefelwasserstoffblase die Ausscheidung eines feinen rothen Niederschlags veranlasst, welcher sich dann erst an der Oberfläche der Flüssigkeit schwarz färbt [1]).

5) Saures weinsaures Telluroxyd. Wasserhaltige tellurige Säure wird von Weinsäure leicht und reichlich gelöst. Diese Lösung von der überschüssigen tellurigen Säure abfiltrirt und verdunstet, hinterlässt nach Berzelius [2]) strahlig krystallisirtes weinsaures Telluroxyd. Ausser diesem Salze hat Berzelius noch eine Reihe ähnlicher Salze dargestellt, in denen allen die tellurige Säure entschieden als Basis auftritt. Keines dieser Salze ist jedoch jemals quantitativ analysirt. Meine Beobachtungen sind folgende: Dampft man die Lösung von telluriger Säure in Weinsäure ein, und zwar auf dem Wasserbade, so erhält man beim Erkalten einen dicken Syrup, der mir aber nie-

1) Nach einer mir vor Jahren gemachten brieflichen Mittheilung ist Hlasiwetz zu ähnlichen Resultaten gekommen. Gp.

2) Poggendorff's Ann. VIII. 143.

mals strahlig krystallisiren wollte. Erhitzt man den Syrup etwas stärker, so schwillt er zu einer blasigen Masse auf, die beim Erkalten an der Luft ungemein schnell Wasser anzieht und weich wird. Ueberlässt man jedoch eine concentrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung (ich arbeitete an heissen Sommertagen) so krystallisirt das weinsaure Salz in langen radial gestellten, spiessigen, wasserhellen Krystallen aus. Diese Krystalle sind sehr schwer von der dicken Mutterlauge zu befreien. Ich presste sie zu diesem Zwecke zwischen Fliesspapier ab, löste sie in wenig Wasser und liess wieder krystallisiren. An der Luft verwittern diese Krystalle und werden weiss und undurchsichtig. Das bei 100° getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen.

0,355 Grm. Substanz gaben 0,0605 Tellur.

0,366 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,389 Grm. Kohlensäure und 0,113 Grm. Wasser.

Diese Zahlen stimmen nur für ein Salz von der Formel

$$(C_4H_5O_6)_4\ Te$$

welches als saures weinsaures Telluroxyd bezeichnet werden könnte, wie nachstehende Zusammenstellung der berechneten und der gefundenen Werthe lehrt.

	At.	berechn.	gef.
Kohlenstoff	16	26,52	26,26
Wasserstoff	20	2,76	3,41
Tellur	1	17,68	17,13
Sauerstoff	24		

Jede andere denkbare Formel verlangt für die drei bestimmten Elemente wesentlich abweichende Werthe. Folgende Gleichung könnte die Bildung des sauren weinsauren Telluroxydes ausdrücken.

$$Te\ O_2 + 4(C_4H_4O_4(OH)_2) = (C_4H_5O_6)_4\ Te + 2H_2O.$$

Es träte demnach in diesem Salze das Tellur vierwerthig auf und ich möchte bemerken, dass ausser diesem Salze und dem noch nicht dargestellten neutralen weinsauren Telluroxyd kein Salz, in dem das Tellur zweiwerthig auftritt, möglich ist, ohne dass Sauerstoff abgeschieden wird, was nicht wahrscheinlich ist. Ich gedenke die weinsauren Salze des Tellurs noch weiter zu untersuchen.

6) Triäthyltellurjodid. Vor einem Jahrzehnt gelang es

v. Oefele[1]) im Kolbe'schen Laboratorium durch Vereinigung gleicher Molecüle von einfach Schwefeläthyl und Jodäthyl das Triäthylsulfinjodid $S(C_2H_5)_3 J$, somit eine Verbindung darzustellen, in welcher der Schwefel vierwerthig auftritt. Durch Behandlung des Jodids mit feuchtem Silberoxyd wurde das Jod in dieser Verbindung durch Hydroxyl ersetzt, und so eine starke Base, das Triäthylsulfinhydroxyd $S(C_2H_5)_3OH$ erhalten. Es lag nahe, die aus diesen Beobachtungen sich ergebenden allgemeinen Betrachtungen auf das dem Schwefel so nahe stehende Tellur auszudehnen, von dem es seit Wöhler's Untersuchungen über das Telluräthyl bekannt ist, das es sich in der letzteren Verbindung insoferne vierwerthig verhält, als dieselbe als zweiwerthiges Radical erscheint. Cahours[2]) hat auch bereits ähnliche Betrachtungen angestellt und durch Einwirkung von Jodmethyl auf Tellurmethyl eine Verbindung dargestellt, welche er als Trimethyltellurjodid anspricht, und von welcher er einige Eigenschaften angiebt. Telluräthyl soll sich zu Jodäthyl ähnlich verhalten, wie Tellurmethyl zu Jodmethyl. Da jedoch weder Eigenschaften noch Analysen der Aethylverbindung angegeben sind, und auch von der Methylverbindung, dem Trimethyltellurjodid Analysen nicht gemacht zu sein scheinen, so stellte ich mir die Aufgabe, die Aethylverbindung darzustellen und näher zu studieren.

Zu diesem Zwecke stellte ich zunächst Telluräthyl dar und verfuhr dabei genau nach den Angaben von Wöhler und Mallet.

Ein Theil Tellur wurde mit dem kohligen Rückstand von 10 Th. Weinstein in einer Porzellanretorte bis zur Rothgluth erhitzt und so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis die Entwickelung von Kohlenoxyd aufgehört hatte. Nach dem Erkalten in einer Kohlensäureatmosphäre wurde zu dem entstandenen Tellurkalium rasch eine concentrirte möglichst luftfreie Lösung von 4 Th. äthylschwefelsaurem Kalium gegossen und die sofort wieder gut verschlossene Retorte im Wasserbade so lange auf 60^0 erwärmt, bis sich die harten Stücke gelöst hatten. Diese Lösung wurde hierauf in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben gegeben und das Telluräthyl abdestillirt.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXXII. S. 82.

2) Compt. rend. T. LX. 620.

Das durch mehrere Destillationen gewonnene dunkelrothe Destillat (die Ausbeute ist nicht besonders ergiebig) wurde fractionirt und das bis 100⁰ Uebergehende aufgefangen. So dargestellt war es eine rothe, durchsichtige schwere Flüssigkeit, während im Fractionirungskölbchen eine geringe Menge einer fast schwarzen Flüssigkeit zurückblieb.

Bei der Darstellung des Trimethyltellurjodides soll nach der Angabe von Cahours, so bald man Tellurmethyl und Jodmethyl vermischt, sofort eine sehr heftige Einwirkung stattfinden. Telluräthyl und Jodäthyl dagegen erwärmten sich kaum merklich. Man braucht beide Substanzen nicht in molecularen Verhältnissen zu mischen, und es ist ein kleiner Ueberschuss von Jodäthyl nicht schädlich, da sich beide Flüssigkeiten nur in einem bestimmton Verhältnisse zu vermischen scheinen, was man daraus schliessen kann, dass auf der unteren rothen Schicht eine zweite helle von überschüssigem Jodäthyl schwimmt. Bei ruhigem Stehen krystallisirt nichts heraus; erhitzt man jedoch am Rückflusskühler einige Zeit auf 50⁰, so erstarrt nach dem Erkalten der Inhalt des Kölbchens zu einem Kuchen von verfilzten blassgelben Nadeln; die Temperatur höher als bis 50⁰ zu steigern, scheint nicht förderlich zu sein. Nachdem das überschüssige Jodäthyl abgesaugt war, wurde die Krystallmasse mit Aether gewaschen und dann zweimal aus Wasser umkrystallisirt.

Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt das Triäthyltellurjodid beim Verdunsten im Vacuum in schönen grossen farblosen Krystallen: schiefe rhombische Tafeln und Säulen, welche nach der mir gütigst mitgetheilten Bestimmung des Herrn Prof. Fr. Pfaff dem klinorhombischen Systeme angehören. Das Trimethyltellurjodid löst sich in kaltem Wasser leicht, in kochendem dagegen scheint es nicht ohne partielle Zersetzung löslich zu sein. In Alcohol ist es ebenfalls leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird es rasch zersetzt, wobei sich etwas Tellurwasserstoff entwickelt.

Den Schmelzpunct des Triäthyltellurjodides fand ich bei + 92⁰ und den Erstarungspunkt bei + 86⁰. Bei vorsichtigem Schmelzen scheint es nicht zersetzt zu werden.

Bei der Analyse des sorgfältig getrockneten Triäthyltellurjodides lieferten:

0,3715 Grm. Substanz 0,1376 Grm. Tellur.
0,3645 „ „ 0,2928 „ Jodsilber oder 0,1345 Grm. Jod.

Die Jodbestimmung wurde durch Verbrennen mit Natronkalk ausgeführt, die Tellurbestimmung in der Art, dass die Substanz in Wasser gelöst, dann zur Austreibung des Jodes mit concentrirter Salpetersäure anhaltend gekocht wurde. Schliesslich wurde das Tellur mittelst schwefliger Säure gefällt.

Die Formel

$$Te\,(C_2H_5)_3\,J.$$

verlangt folgende Werthe:

	At.	berechn.	gefunden
Kohlenstoff	6	22,05	—
Wasserstoff	15	4,38	—
Tellur	1	37,43	37,06
Jod	1	37,14	36,79
	342	100,00	

Wird das Triäthyltellurjodid in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt, so erhält man eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche nach ihrem Verhalten und der unten folgenden Platinbestimmung des Platindoppelsalzes das zu erwartende Triäthyltellurhydroxyd

$$Te(C_2H_5)_3\,OH$$

ist. Beim Eindampfen der stark alkalischen Flüssigkeit auf dem Wasserbade trat ein deutlicher Geruch nach Telluräthyl auf, was auf eine Zersetzung schliessen liess. Es wurde daher das Eindampfen unterbrochen, und die Flüssigkeit unter dem Recipienten der Luftpumpe weiter verdunstet. Es blieb ein Rückstand, der keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Beim Uebergiessen des wieder in Wasser gelösten Rückstandes mit verdünnter Salzsäure entstand heftiges Aufbrausen. Da mein Material jedoch zu geringfügig war, vermochte ich das entweichende Gas nicht näher zu untersuchen; es war geruchlos. Wenn die Flüssigkeit nur Triäthyltellurhydroxyd enthalten hätte, so konnte eine Gasentwickelung nicht wohl stattfinden: es hätte sich dann Triäthyltellurchlorid und Wasser bilden müssen: $Te(C_2H_5)_3\,OH + HCl = Te(C_2H_5)_3\,Cl + H_2O$. Das Gas war daher wahrscheinlich Kohlensäure, indem sich bei Einwirkung der Luft das kohlensaure Salz des Triäthyltellurhydroxydes gebildet hatte.

Beim Vermischen der Triäthyltellurchlorid enthaltenden Lösung mit Platinchlorid entstand sofort ein orangerother krystal-

linischer Niederschlag von Triäthyltellurplatinchlorid $2(Te(C_2H_5)_3Cl)\ PtCl_4$. Die Platinbestimmung gab von 0,5395 Grm. Substanz 0,1368 Platin entsprechend 25,39% Platin, während die Formel 25,71% Platin verlangt. Das Platindoppelsalz ist in Alcohol und Aether unlöslich, in Wasser schwerlöslich. Wird die wässrige Lösung eingedampft, so scheidet sich das Salz wieder in Krystallen ab.

Ich versuchte von diesem Doppelsalze auch die Chlor- und Tellurbestimmung zu machen, fand aber. dass diese Bestimmungen mit grossen Schwierigkeiten verknüpft sind. Chlor soll sich vom Tellur auf die Art trennen lassen [1], dass man die salpetersaure Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und salpetersaurem Silber versetzt, wobei nur Chlorsilber niederfallen soll. Ich fand jedoch, dass der Niederschlag auch Tellur enthielt. Zur Trennung von Tellur und Platin [2] soll man die concentrirte salzsaure Lösung mit Chlorammonium versetzen und das Platin als Ammoniumplatinchlorid bestimmen; führt man das aus, so erhält man beim Auswaschen mit Wasser jedenfalls einen Verlust an Platin, setzt man hingegen Alcohol hinzu, so behält man im Niederschlage Tellur, da Tellurchlorid und tellurige Säure in Alcohol unlöslich sind. Die Platinbestimmung führte ich aus, indem ich die Substanz in einem gewogenen Porzellantiegel einige Zeit lang gelinde erwärmte, dann stark mittelst des Gebläses glühte, aus dem Rückstaud die tellurige Säure mit Salzsäure auszog, nochmals heftig glühte und schliesslich den Tiegel sammt dem rückständigen Platin wog. Auf diese Weise habe ich das oben angeführte analytische Resultat erhalten.

Versuche, einen dem Schwefelkohlenstoff entsprechenden Tellurkohlenstoff, ein Cyantellur und Stickstofftellur zu erhalten, blieben, obgleich sie mehrfach variirt wurden, erfolglos. Ich hoffe bald über weitere Verbindungen des Tellurs berichten zu können.

---

1) H. Rose: Handb. d. anal. Chemie.
2) Fr. Sonnenschein: Quant. Anal. S. 19.

II. Dr. Carl Brimmer. Ueber einige Bestandtheile der Angelicawurzel.

Angelicin.

Bei einer chemischen Untersuchung der Angelicawurzel, welche zur Entdeckung der Angelicasäure führte, fand L. A. Buchner [1]) neben dieser und anderen weniger scharf characterisirten Bestandtheilen einen krystallisirbaren indifferenten Körper in geringer Menge, welchen er Angelicin nannte, und eine grosse Menge krystallisirbaren Zuckers.

Das Verfahren, welches L. A. Buchner zur Gewinnung des Angelicins einschlug, war nachstehendes:

Der weingeistige Auszug frischer Angelicawurzel wurde concentrirt, wobei sich die Flüssigkeit alsbald in zwei Schichten schied: eine obere braune von harzigweicher Beschaffenheit und eine untere wässrige gelb gefärbte. Aus letzterer schied sich, nachdem sie von der oberen getrennt war, eine grosse Menge eines krystallisirbaren Zuckers aus. Die obere braune harzige Schicht wurde verschiedene Male mit Wasser gewaschen und war offenbar der schon von Bucholz und Brandes dargestellte sogenannte Angelicabalsam. Dieser wurde in einer Retorte mit einer hinreichenden Menge Kalilauge erhitzt, wobei mit den Wasserdämpfen ein ätherisches Oel von starkem campherartigen Geruch: Angelicaöl überdestillirte. Die von dem Oele befreite alkalische Flüssigkeit wurde eingedampft und so eine Art Harzseife erhalten, welche sich in Wasser mit Hinterlassung eines wachsartigen Körpers (Angelicawachs) löste. Die wässrige Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in Weingeist gelöst, wobei sich ein sprödes braunes Harz abschied, und in die von diesem Harze abfiltrirte alcoholische Lösung Kohlensäure eingeleitet, wodurch allmählich doppelt-kohlensaures Kalium in feinen Krystallen ausgeschieden wurde. Die Flüssigkeit davon durch Filtration getrennt, eingedampft und mit Aether behandelt, gab an letzteren Angelicin ab, welches sich nach dem Verdunsten des Aethers theils in feinen Prismen, theils als amorphes Pulver abschied. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alcohol konnte es völlig weiss und rein erhalten werden.

1) Buchners Repert. f. d. Pharm. Bd. XXVI. S. 145.

L. A. Buchner beschreibt sein Angelicin als geruchlos, von anfangs unbedeutendem, später andauernd brennendem gewürzhaften Geschmack. Mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht, löste sich ein Theil darin auf, ein anderer Theil schwamm in röthlichen öligen Tropfen auf der Oberfläche, die beim Erkalten zu einer weissen Masse erstarrten. Aus dem in Kali löslichen Antheil konnte durch Kohlensäure, oder durch andere Säuren derselbe in Gestalt weisser Flocken wieder abgeschieden werden. Von weiteren Eigenschaften des Angelicins führt L. A. Buchner nur an, dass es sich als leicht schmelzbar erwies und an der Luft erhitzt mit leuchtender russender Flamme verbrannte.

Da seit jener Zeit weitere Mittheilungen über das Angelicin nicht erfolgten, so schlug mir Herr Prof. v. Gorup-Besanez vor, nachdem er von Prof. L. A. Buchner zur weiteren Verfolgung des Gegenstandes Ermächtigung erhalten hatte, die Untersuchung über das Angelicin wieder aufzunehmen und dasselbe einem eingehenderen Studium zu unterwerfen. Dieser Aufgabe unterzog ich mich gerne und theile in Nachstehendem die Resultate meiner Arbeit mit. Herr Prof. L. A. Buchner hatte die Güte, einige practische Mittheilungen über die Reindarstellung des Angelicins und über die Bezugsquellen des Rohmaterials zu geben, welche mir bei der Ausführung der Arbeit sehr zu statten kamen. Es sei mir gestattet, ihm dafür an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

Die Angelicawurzel bezog ich durch das Droguenhaus G. B. Apel in Schweinfurt, wo die Engelwurzel in ziemlich grosser Menge cultivirt wird.

25 Kilo der getrockneten und geschnittenen Wurzeln wurden in kleineren Portionen von je 4 Kilo in einer zinnernen Destillirblase mit Weingeist übergossen, im Wasserbade einige Stunden lang im Kochen erhalten, und der überdestillirende Weingeist immer wieder in die Blase zurückgegossen. Nach mehrstündiger Digestion wurde ausgepresst und die Wurzeln noch einmal auf die gleiche Weise behandelt. Von den vereinigten und filtrirten Flüssigkeiten wurde der Weingeist abdestillirt, der Rückstand von der Destillation in eine Porzellanschale gebracht und auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, wobei sich zwei verschiedene Schichten bildeten. Die obere war braun gefärbt und von der Consistenz eines dickflüssigen Balsams, die untere braungelbe aber war von

der Consistenz eines Syrups und besass einen anfangs reinen, später aber kratzenden Geschmack. Indem ich den sogenannten Angelikabalsam, die obere dickflüssige Schichte nach den Angaben Buchner's weiter behandelte, erhielt ich aus der von dem doppelt-kohlensäurem Kalium abfiltrirten Flüssigkeit, durch Verdunsten derselben und Ausschütteln des Rückstandes mit Aether feine prismatische Krystalle, die aber von einer braunen schmierigen Masse durchsetzt waren. Ich löste wieder, ohne zu filtriren in Alcohol auf und überliess der freiwilligen Verdunstung. Auf diese Weise und mit Hülfe des Saugfilters, durch fortgesetzes Auswaschen der Krystalle auf dem Filter mit kaltem Weingeist von 809, gelang es mir am Besten das Angelicin von der schmierigen Mutterlauge zu trennen. Die Ausbeute war aber eine sehr unbefriedigende. Von 25 Kilo erhielt ich nach mehrmaligen Umkrystallisiren kaum 1 Grm. reines Angelicin.

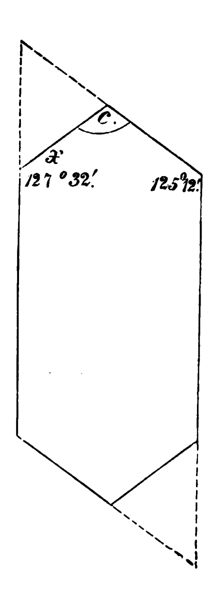
Da Buchner angiebt, dass er aus alter Angelicawurzel nur Spuren von Angelicin erhalten konnte, so vermuthete ich ebenfalls altes Material verarbeitet zu haben: auffallend war mir jedoch, nicht wie Buchner die Beobachtung machen zu können, dass beim Fehlen des Angelicins die Menge des Wachses zunimmt; auch gelang es mir nicht aus der wässrigen Schichte: dem in Wasser löslichen Antheile des alcoholischen Extractes krystallisirten Zucker zu erhalten. Auf Anfrage erfuhr ich durch Apel, dass die mir übersendete Wurzel nicht alt, aber bei hoher Temperatur (im Backofen) getrocknet worden sei. Bei dem massenhaften Versandt dieser Waare nach dem Orient sei es unumgänglich nothwendig, dass die Wurzel möglichst scharf getrocknet werde, um sie auf dem Seetransport vor dem Schimmeln zu schützen.

Leider gelang es mir anfänglich nicht, frische zweijährige Wurzeln aufzutreiben; dagegen wurden mir Setzlinge, d. h. einjährige Wurzel angeboten. Aus 20 Kilogr. dieser Wurzeln gelang es mir, unter Anwendung der oben ausführlich beschriebenen ıethode etwas mehr Angelicin zu erhalten, doch war die Ausəute immer noch sehr gering. Endlich aber war ich so glückch, durch das genannte Droguengeschäft 15 Kilo lufttrockene veijährige Wurzel, aus Thüringen stammend, zu erhalten. ieses Material lieferte mir auf die beschriebene Weise behanelt, eine relativ befriedigende Ausbeute an Angelicin, geinigt etwa 4 Grm., ausserdem reichliche Mengen von kry-

stallisirbarem Zucker, Angelicaharz, und eine geringe Menge von Wachs.

Das so erhaltene Angelicin, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alcohol gereinigt, stellte leichte, weisse perlmutterglänzende Blättchen dar, war vollkommen geruchlos und geschmacklos, schwamm auf Wasser ohne sich zu benetzen, und war darin völlig unlöslich. Es löste sich wenig in kaltem, dagegen leichter in heissem Alcohol, war dagegen in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl und fetten Oelen (Olivenöl) sehr leicht löslich. Die Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an: Herr Prof. Fr. Pfaff hatte die Güte die mikroskopischen Krystalle zu bestimmen. Umstehende Figur zeigt die Form der unter dem Mikroskop beobachteten Krystalle

c berechnet = 107° 16′
„ gemessen = 107° 25′
x fehlt öfters.



Beim Erhitzen der Krystalle über 100° nehmen sie eine gelbliche Farbe an, werden etwas weicher und schmelzen nach mehreren gut übereinstimmenden Versuchen genau bei 126,5°. Die geschmolzene gelbe ölige Tropfen bildende Substanz erstarrt bei

118⁰ zu einer undurchsichtigen völlig amorphen spröden blassgelben Masse, welche in Aether oder Weingeist gelöst, sich immer wieder amorph abscheidet. Ueber seinem Schmelzpunkt erhitzt, färbt sich das Angelicin immer dunkler und verkohlt bei etwa 280⁰. An der Luft rasch erhitzt, verbrennt es mit leuchtender russender Flamme.

Eine kleine Probe desselben in einer Proberöhre mit etwas Kalium erhitzt, gab nach dem Verbrennen des Kaliums einen Rückstand, der mit wenig Wasser behandelt, ein Filtrat lieferte, welches mit Eisenoxyduloxydlösung und Salzsäure behandelt, weder blaue Fällung, noch grüne Färbung gab. Der Körper war mithin stickstofffrei.

Bei 100⁰ getrocknet der Elementaranalyse unterworfen und mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, lieferten:

I. 0,181 Grm. Substanz, 0,541 Grm. Kohlensäure und 0,196 Grm. Wasser;

II. 0,199 Grm. Substanz, 0,600 Grm. Kohlensäure und 0,207 Grm. Wasser;

III. 0,187 Grm. Substanz, 0,565 Grm. Kohlensäure und 0,193 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die empirische Formel

$$C_{18}H_{30}O$$

welche nachstehende Werthe verlangt, die den gefundenen zur Seite gestellt sind:

	berechnet			I.	II.	III.
Kohlenstoff	18	216	82,44	81,52	82,23	82,40
Wasserstoff	30	30	11,41	12,03	11,55	11,46
Sauerstoff	1	16	6,15			
			100,00			

Diese Zahlen stimmen mit jenen sehr gut überein, die A. Husemann[1]) bei der Analyse seines Hydrocarotins erhielt. Die von ihm ausgeführten Analysen ergaben nämlich:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	82,20	82,40	82,36
Wasserstoff	11,64	11,80	11,45

aus welchen Zahlen er dieselbe Formel, nämlich:

$$C_{18}H_{30}O$$

1) Aug. Husemann: Ueber Carotin und Hydrocarotin. Dissert. Göttingen 1860. Ann. Ch. Ph. CXVII. 200 u. ff.

berechnet. Nicht nur die elementare Zusammensetzung meines Angelicins stimmt mit jener des Hydrocarotins vollkommen überein, sondern auch der Schmelzpunkt wurde von Husemann für sein Hydrocarotin genau bei 126,5° gefunden; endlich zeigt sich auch in dem Verhalten des Angelicins, wie aus Nachstehendem, und aus einer Vergleichung desselben mit den von Husemann gemachten Angaben sich ergiebt, nahezu vollkommene Uebereinstimmung.

Mit starker Kalilauge gekocht, verhielt sich das Angelicin völlig indifferent, es löste sich darin auch nicht spurenweise auf und die Kryställchen schwammen unverändert auf der Oberfläche der Lauge. Salzsäure und gewöhnliche Salpetersäure bleiben ebenfalls ohne Einwirkung, rauchende Salpetersäure dagegen löst das Angelicin unter Gasentwickelung auf; versetzt man die Lösung mit Wasser, so fällt ein weisses Pulver nieder, welches sich in Aether, Alkohol und Benzol leicht, in Schwefelkohlenstoff weniger leicht löst und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels stets amorph zurückbleibt. Der Körper ist stickstoffhaltig und wahrscheinlich eine Nitroverbindung, doch war die erhaltene Menge für ein näheres Studium nicht ausreichend. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Krystalle roth, welches sich allmälich der Schwefelsäure mittheilt und beim Erwärmen tritt vollständige Lösung ein, welche bei fortgesetztem Erhitzen eine schmutzig braunrothe Färbung annimmt. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich der Körper wieder als amorphes schmutzig weisses Pulver ab.

Mit Kalihydrat und einigen Tropfen Wasser in einer Silberschale geschmolzen, färbte sich das Angelicin gelb, ohne dass sich irgend welcher Geruch entwickelte. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei sich ein unzweideutiger Geruch nach flüchtigen Fettsäuren entwickelte, hierauf filtrirt. Die auf dem Filter zurückbleibende Substanz war völlig amorph, von gelblicher Farbe, in Wasser und Weingeist unlöslich, wenig löslich in Aether, dagegen leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Erhitzt man sie auf 80°, so färbt sie sich dunkel rothbraun und verwandelt sich bei 120° in eine braunrothe, zähe, lange Fäden ziehende klebrige Masse. Der Einwirkung des Broms ausgesetzt, färbten sich die Krystalle des Angelicins in der Bromdampfatmosphäre bald gelb, alsdann immer dunkler, verloren allmählig ihre Contouren und waren nach 24 stündiger Einwirkung in eine weiche schwarzbraune

amorphe Masse verwandelt, welche lebhaft Bromwasserstoff entwickelte. Nach weiterer 12 stündiger Einwirkung war dieselbe spröde geworden, entwickelte fortwährend Bromwasserstoff und war nun in Weingeist unlöslich. In kochendem Aether, in Schwefelkohlenstoff und Benzol löste sie sich ziemlich leicht, und blieb nach dem Verdunsten dieser Lösungen wieder amorph zurück. Ich versuchte das Bromsubstitutionsproduct weiter zu reinigen, indem ich es in kochendem Aether löste, und die filtrirte Lösung mit verdünntem Weingeist fällte. Ich erhielt es so nach dem Trocknen als ein gelbes Pulver, welches bei 160° anfing, sich dunkler zu färben, bei 170° sich schwärzte und stärker erhitzt, ohne vorher zu schmelzen, vollständig verkohlte. Löst man das auf obige Weise gereinigte Substitutionsproduct in Aether, und behandelt die Lösung einige Zeit in der Wärme mit alcoholischer Kalilösung, so nimmt das Ganze eine rothbraune Färbung an und hinterlässt nach dem Verdunsten und Beseitigen des gebildeten Bromkaliums und des überschüssigen Aetzkalis durch Auswaschen mit Wasser einen gelbbraunen Rückstand, welcher sich in Schwefelkohlenstoff mit gelblicher Farbe löst.

Alle diese Beobachtungen stimmen auf das Vollständigste mit denjenigen überein, welche Husemann bei dem Studium seines Hydrocarotins gemacht hatte, mit Ausnahme der zuletzt angeführten Reaction. Die bromirte Verbindung aus Hydrocarotin erhalten, löste sich nämlich nach Husemann, nachdem sie mit alcoholischer Kalilauge entbromt war, in Schwefelkohlenstoff mit blutrother Farbe, während ich eine weingelbe Lösung bekam. Berücksichtigt man aber, dass der gebromte Körper chemisch sehr schlecht individualisirt, und sehr wahrscheinlich ein Gemenge von je nach der Dauer und den Modalitäten der Einwirkung wechselnder Zusammensetzung ist, so ist auf diese Reaction kaum besonderer Werth zu legen, und stehe ich in Anbetracht der Thatsache, dass beide Körper: mein Angelicin und Husemann's Hydrocarotin die gleiche Elementarzusammensetzung, gleichen Schmelzpunct, und auch im Uebrigen gleiche Eigenschaften besitzen, nicht an, mein Angelicin und Hydrocarotin für identisch zu erklären.

Leider ist es mir nicht möglich, zu entscheiden, ob die Abweichungen in dem Verhalten des von L. A. Buchner erhaltenen Angelicins und des meinigen darin ihre Erklärung finden, dass ersteres ein anderer Körper war, oder ob sie auf Rechnung

irgend einer Verunreinigung zu schreiben sind, da ich nicht in der glücklichen Lage war, vergleichende Untersuchungen anstellen zu können. Ich führe diese Abweichungen noch einmal an:

Buchner's Angelicin krystallisirte in feinen weissen Prismen, zum Theil schied es sich amorph ab; es löste sich ferner zum Theil in kochender Kalilauge und konnte daraus durch Kohlensäure oder andere Säuren gefällt werden, während der in Kali unlösliche Theil sich in Gestalt öliger Tropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmend erhielt. Buchner's Angelicin zeigte endlich einen anfänglich unbedeutenden, später aber andauernd brennenden Geschmack.

Das von mir dargestellte Angelicin schied sich ebenfalls zum Theil krystallisirt, zum Theil amorph ab, und letzteres fand namentlich dann statt, wenn ich eine heiss gesättigte Lösung erkalten liess, oder die Krystallisation durch rasches Verdunsten des Lösungsmittels beschleunigen wollte. Beim Kochen mit Kalilauge löste sich aber mein Angelicin durchaus nicht auf und schwamm auf der Oberfläche, ohne zu schmelzen. Mein Angelicin endlich zeigte zwar, wenn es noch nicht völlig rein war, auch jenen andauernd brennenden gewürzhaften Geschmack, welchen die schmierige Mutterlauge in hohem Grade besitzt, derselbe verschwand jedoch durch das Umkrystallisiren mehr und mehr, bis es sich schliesslich als völlig geschmacklos erwies.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich Hydrocarotin ausser in Daucus Carota und Angelica officinalis noch in anderen Umbelliferenwurzeln nachweisen lassen wird, ähnlich dem Umbelliferon, welches Sommer [1]) durch trockene Destillation aus den Harzen fast aller Umbelliferen gewann.

Angelicazucker.

Die zweijährige Wurzel der Angelica enthält, wie schon Buchner nachgewiesen hat, beträchtliche Mengen eines krystallisirbaren Zuckers. Derselbe scheidet sich aus dem in Alcohol unlöslichen Theil des Extractes, d. h. aus der sich unter dem Angelicabalsam abscheidenden wässrigen Schichte bei längerem Stehen aus. Ich reinigte ihn durch Entfärben mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist,

---

1) Ann. Ch. u. Ph. CXXXIV. 265.

und erhielt ihn so in schönen monoklinen Krystallen, deren Habitus mit jenem der Rohrzuckerkrystalle grosse Uebereinstimmung zeigte. Ihr Geschmack war rein süss und liessen sie sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben. Ihre wässrige Lösung reducirte alkalische Kupferlösungen in der Kälte nicht, und war ihr Verhalten auch in dieser Beziehung mit jenem des Rohrzuckers übereinstimmend. Bei dem Umstande jedoch, dass Zuckerarten aufgefunden sind, welche sich von dem Rohrzucker ausschliesslich nur durch das Rotationsvermögen unterscheiden, hielt ich es nicht für überflüssig, das Rotationsvermögen des Angelicazuckers zu bestimmen.

Zu den Bestimmungen, welche ebensowohl mit dem Wild'schen Polaristrobometer als auch mit einem verbesserten Mitscherlich'schen Apparate angestellt wurden, verwendete ich bei 100⁰ bis zum constanten Gewicht getrockneten Zucker. Die Länge der Röhre betrug 2 Decimeter.

I. Versuch: 4,61 Grm. Zucker wurden in 100 C. C. Wasser gelöst.

Beobachtete Drehung + 6,75⁰.

$$\frac{6{,}75}{0{,}0461 \cdot 2} = 73{,}2^0.$$

II. Versuch: 5,476 Grm. Zucker wurden in 100 C. C. Wasser gelöst.

Die beobachtete Drehung betrug + 8,0⁰.

$$\frac{8}{0{,}05476 \cdot 2} = 73{,}04^0.$$

Das in den Lehrbüchern angegebene specifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers ist + 73,84⁰.

Nach diesen Versuchen kann der Angelicazucker unbedenklich als Rohrzucker bezeichnet werden.

Angelicaharz.

Jenes braune Harz, welches sich ausscheidet, wenn man die wässerige Lösung des Angelicabalsams eindampft und mit Alcohol versetzt, ist spröde und leicht zerreiblich. Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, welches man mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert hat, kann es gereinigt werden.

Nach den von Hlasiwetz und seinen Schülern bei der Untersuchung von verschiedenen Harzen erlangten Resultaten erschien es nicht ohne Interesse, das Angelicaharz nach der von

Hlasiwetz[1]) in die Wissenschaft eingeführten Methode mit schmelzendem Aetzkali zu behandeln.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich in einer geräumigen Silberschale 250 Grm. Aetzkali mit wenig Wasser bis zur Lösung, und gab alsdann in kleinen Portionen 50 Grm. des fein zerriebenen Harzes hinzu. Der Inhalt der Schale fing alsbald an heftig zu schäumen unter Entwickelung aromatisch riechender Dämpfe. Nach längerem Erhitzen entstand eine homogene Masse, das Ganze sinterte zusammen, und nun gab eine kleine herausgenommene Probe in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, keine Fällung mehr. Die Operation wurde hierauf unterbrochen, die Silberschale durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt, der Inhalt in etwa 1 Liter Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Dabei entwickelte sich ein starker Geruch nach flüchtigen Fettsäuren, worunter Essigsäure und Buttersäure durch ihren Geruch deutlich hervortraten. Die Flüssigkeit wurde von geringen Mengen eines sich abscheidenden harzigen Körpers und dem grossentheils auskrystallirirenden Kaliumsulfat abfiltrirt, und so oft mit Aether ausgeschüttelt, bis sich dieser nicht mehr bemerkbar färbte. Von den vereinigten ätherischen Flüssigkeiten wurde der Aether abdestillirt, und so ein Rückstand erhalten, welcher eine braune, schmierige, stechend nach flüchtigen Fettsäuren riechende Masse darstellte. Dieselbe wurde mit etwas Wasser versetzt, auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, hierauf filtrirt und das Filtrat mit Bleizuckerlösung gefällt. Es entstand ein grauweisser Niederschlag; derselbe wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, das Schwefelblei abfiltrirt, und das Filtrat im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, worauf nach längerem Stehen Alles zu einem bräunlich gefärbten Krystallbrei erstarrte. Die anhängende Mutterlauge wurde durch Pressen zwischen Fliesspapier entfernt, und nach dem Trocknen die Krystallmasse zwischen zwei Uhrgläsern der Sublimation unterworfen. Das Sublimat bestand aus farblosen strahligen Krystallen, welche stark süss schmeckten, und alle Reactionen des Resorcins gaben. Eisenchlorid färbte ihre wässerige Lösung violett. Silbersalpeterlösung wurde beim Erwärmen reducirt. Einige Kryställchen mit Phtalsäure und Schwefelsäure in einer Proberöhre zum Kochen erhitzt, gaben mit viel Wasser verdünnt, und hierauf mit Kali versetzt, eine

1) Ann. Ch. u. Ph. CXXXIV. 265.

Lösung, welche bei reflectirtem Lichte prachtvoll grüne Fluorescenz zeigte (Baeyer'sche Resorcinprobe). Einige Krystalle auf einem Uhrschälchen in Aether gelöst und mit einigen Tropfen Salpetersäure, die mit salpetriger Säure gesättigt war, versetzt, der freiwilligen Verdunstung überlassen, lieferten alsbald die characteristischen rothen Krystalle des Diazoresorcin's, welche sich in Ammoniak mit bläulicher Farbe lösten. (Weselsky's Reaction). Nach diesen Reactionen, welche an Schärfe nichts zu wünschen übrig lassen, waren die Krystalle unzweifelhaft Resorcin. Von der Ausführung einer Elementaranalyse habe ich daher Umgang genommen. Der durch Bleizuckerlösung entstandene Niederschlag wurde in heissem Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das entstandene Schwefelblei abfiltrirt, und so eine noch ziemlich dunkel gefärbte Flüssigkeit erhalten. Um dieselbe zu entfärben, tröpfelte ich so lange Bleizuckerlösung unter fortwährendem Umrühren hinzu, bis der anfangs wieder verschwindende Niederschlag bleibend wurde. Das Filtrat wurde wieder entbleit, und die nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis nunmehr schwach weingelb gefärbte Flüssigkeit im luftverdünntem Raume verdunstet. Es hinterblieb eine geringe Menge schwach gefärbter nadelförmiger Krystalle. Ihre wässrige Lösung reagirte sauer und wurde durch Eisenchlorid dunkelblaugrün gefärbt, welche Farbe auf Zusatz von Natriumcarbonat in ein tiefes Roth überging. Salpetersaures Silber gab in der Kälte keine Fällung; beim Erwärmen und auf Zusatz von etwas Ammoniak trat aber sofort Reduction ein. Aus diesen Reactionen geht hervor, dass die im Bleiniederschlage enthaltene Säure als Protocatechusäure anzusprechen ist.

Das Angelicaharz liefert demnach beim Schmelzen mit Aetzkali: Resorcin, Protocatechusäure und flüchtige Fettsäuren, vorwiegend Essigsäure.

Schliesslich erwähne ich, dass ich bei der Verarbeitung der Angelicawurzel ansehnliche Mengen von Angelicasäure dargestellt habe.

III. **Otto Lietzenmayer:** Zur Darstellung des Glycols.

Die von dem Entdecker des Glycols angegebene Methode seiner Darstellung leidet, wie den Chemikern, die sie in Anwendung zogen, bekannt ist, an mancherlei Uebelständen, und liefert eine wenig befriedigende Ausbeute. Bessere Resultate giebt das Verfahren von Atkinson, aber auch dieses ist nicht so vortheilhaft, dass sich nicht der Wunsch nach einem bequemeren und ergiebigeren geltend machen sollte. Die in neuerer Zeit von Demole[1]) und von Zeller und Hüfner[2]) beschriebenen neuen Darstellungsweisen dieses interessanten Körpers nahmen daher die Aufmerksamkeit der Chemiker lebhaft in Anspruch. Bald nach der Veröffentlichung derselben forderte mich Herr Prof. v. Gorup-Besanez auf, sie zu prüfen und halte ich es, obgleich das auch von anderer Seite bereits geschehen ist, nicht für überflüssig, meine Erfahrungen über diese Methoden in Nachstehendem mitzutheilen.

Bei der Prüfung der Methode von Demole wurde genau nach seiner Angabe verfahren, namentlich auch seine Berichtigung bezüglich der Stärke des anzuwendenden Alcohols berücksichtigt.

195 Grm. Aethylenbromid, 102 Grm. krystallisirtes Kaliumacetat (gleiche Molecüle) und 200 Grm. Alcohol von 92^{0} (Tralles) wurden in einem Kolben auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 18 St. lang gekocht. Nach dem Erkalten schied sich eine beträchtliche Menge Bromkalium, mit einer kleinen Menge noch unzersetzten Kaliumacetats aus. Von den abgeschiedenen Krystallen abfiltrirt, wurde die Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen. Dieselbe kam bei etwa 80^{0} ins Kochen, und ging von 80 bis 100^{0} eine alcoholische Lösung von Aethylenbromid und etwas Essigäther über. Das zwischen 110^{0} und 120^{0} Uebergehende enthielt freie Essigsäure; dann stieg das Thermometer rasch auf 180^{0} und es destillirte nun bis 184^{0} eine reichliche Menge von Glycolmonacetat. Bei 190^{0} war Alles übergegangen, und es konnte nicht die Spur von Glycol nachgewiesen werden. Aus der zuerst übergegangenen alcoholischen Lösung von Aethylenbromid konnte ich 85 Grm. des letzteren

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. VII. 642. 1567.
2) Journ. f. pr. Ch. N. F. Bd. X. 268. 270. Bd. XI. 229.

wieder abscheiden, während ich ausserdem nach wiederholter Destillation aus dem bei 180—184° Uebergehenden 42 Grm. reines Glycolmonacetat gewann.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass Herr Demole in seiner Berichtigung [1]) einen Alcohol nicht von 91 Volum- sondern von Gewichtsprocenten gemeint hatte, und dadurch das negative Ergebniss des ersten Versuchs veranlasst sein konnte, so wurde ein zweiter Versuch angestellt.

97,5 Grm. Aethylenbromid vom constanten Siedpunct 129° (dasselbe, welches beim ersten Versuche angewendet wurde), 51 Grm. krystallisirtes trockenes Kaliumacetat und 100 Grm. Alcohol von 91 Gewichtsprocenten wurden 24 Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet war, fand sich diesmal alles Kaliumacetat in Bromkalium umgewandelt. Die Erscheinungen bei der Destillation waren aber die gleichen, wie im ersten Versuche. Bei 85 bis 100° ging Alcohol, Aethylenbromid und etwas Essigäther über, bei 100 bis 120° vorzugsweise Essigäther, dann stieg das Thermometer rasch auf 185° und es destillirte bei langsamen Steigen der Quecksilbersäule auf 185° Glycolmonacetat. Bei 190° war Alles übergegangen, und es hatte sich auch diesmal, obgleich länger und heftig gekocht wurde, und alles Kaliumacetat umgesetzt war, keine Spur von Glycol gebildet. Aus dem Destillate konnten nahezu die Hälfte, nämlich 42 Grm. reinen Aethylenbromides wieder gewonnen werden, während die Ausbeute an Glycolmonacetat 20 Grm. betrug.

Obgleich ich genau nach den Angaben von Demole arbeitete, gelang es mir ebensowenig wie Zeller, und Griffith Abbot in Kolbe's Laboratorium, nach dem Demole'schen Verfahren Glycol zu erhalten.

Günstigere Ergebnisse lieferte die Zeller-Hüfner'sche Methode. Es wurden, um den Einfluss der Menge des Wasserzusatzes kennen zu lernen, vier Versuche angestellt.

I. Versuch. 100 Grm. reines Aethylenbromid, und 75 Grm. Kaliumcarbonat (gleiche Molec.) wurden mit 150 Grm. Wasser in einem Kolben am Rückflusskühler 14 Stunden lang im Sieden erhalten; nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von der abgeschiedenen Salzmasse, theils aus Bromkalium, theils

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. VII. 1567.

aus unverändertem Kaliumcarbonat bestehend, durch das Filter getrennt, das Salzgemenge auf dem Filter mit wasserfreiem Alcohol nachgewaschen, und die vereinigten Filtrate der fractionirten Destillation unterworfen. Diese lieferte gegen 50 Grm. unverändertes Aethylenbromid wieder, ausserdem aber 9 bis 10 Grm. reines bei 194—195° siedendes Glycol.

II. Versuch. 100 Grm. Aethylenbromid und 80 Grm. Kaliumcarbonat wurden mit nur 60 Grm. Wasser wie oben behandelt. Das Destillat enthielt 90 Grm. unverändertes Aethylenbromid, und nur Spuren von Glycol.

III. Versuch. In je zwei starke Glasröhren wurden je 20 Grm. Aethylenbromid, 16 Grm. Kaliumcarbonat und 12 Grm. Wasser eingeschmolzen, und die Röhren hierauf 12 St. lang auf 130° erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhren, bei welchem sich nicht der geringste Druck bemerklich machte, zeigte sich die Mischung völlig unverändert. Bei der Destillation erhielt ich alles Aethylenbromid unverändert wieder, und es hatte sich Glycol nicht gebildet.

IV. Versuch. Da die beiden vorhergehenden Versuche kein Glycol, dagegen eine dem angewendeten Aethylenbromid ziemlich entsprechende Menge desselben bei der Destillation wieder geliefert hatten, während der Unterschied der Versuchsbedingungen nur auf den verschiedenen Mengen des zugesetzten Wassers beruhte, steigerte ich nun die Menge des letzteren. 50 Grm. Aethylenbromid wurden diesmal mit 40 Grm. Kaliumcarbonat und 160 Grm. Wasser 18 St. lang gekocht. Nach dieser Zeit war alles Aethylenbromid bis auf einen Rest von 5 Grm. verschwunden. Durch fractionirte Destillation erhielt ich in diesem Versuche gegen 8 Grm. reines Glycol, während der Rückstand aus nur ganz wenig Kaliumcarbonat und aus Bromkalium bestand. Der Theorie nach sollte nun freilich eine Ausbeute von $^1/_3$ des angewendeten Aethylenbromides erwartet werden; bedenkt man aber, dass ein nicht unbeträchtlicher Verlust theils durch das lange Kochen, theils durch die Destillation selbst unvermeidlich ist, der sich namentlich bei kleinen Mengen geltend machen muss, so ist die Ausbeute immerhin als eine befriedigende zu bezeichnen.

Es bestätigen demnach auch diese Versuche (was unterdessen von Zeller und Hüfner näher erläutert wurde), dass das Gelingen der Reaction wesentlich von dem richtigen Was-

serzusatze abhängig ist, und dürfte unter dieser Voraussetzung diese Methode wegen ihrer Einfachheit und der relativ reichlichen Ausbeute vor den älteren Methoden den Vorzug besitzen.

Entwicklung von Kohlensäure konnte, wie ich erwähnen zu sollen glaube, in keinem der angestellten Versuche beobachtet werden. Das während des Kochens sich entwickelnde Gas trübte Kalkwasser nicht im Geringsten.

Herr Prof. **Rosenthal** sprach:

Ueber die Summation aufeinander folgender sensibler Eindrücke im Rückenmark.

In meiner Mittheilung vom 10. Mai 1875 habe ich unter Nr. 18 angeführt, dass Reize, welche an sich unwirksam sind, bei häufiger Aufeinanderfolge Reflexe auslösen können. Bei genauerer Untersuchung des Gegenstands habe ich gefunden, dass schon 3 Reize in der Secunde ausreichen, um diese Summation zu geben, und dass die Wirkungen solcher Reize mit einander zu einer continuirlichen Wirkung verschmelzen, während 2 Reize in der Secunde noch ganz unvermittelt jeder für sich wirken. Steigt die Zahl der Reize bis auf 16, so nimmt die Wirkung zu, doch ist die Steigerung von 8 Reizen zu 16 Reizen schon sehr gering. Mehr als 16 Reize, bis zu 32 in der Secunde wirken nicht merklich anders als 16 Reize. Namentlich war es mir nicht möglich, bei einer bestimmten Häufigkeit der Reize ein Maximum der Wirkung zu beobachten. Der von mir angewandte Apparat war der Art eingerichtet, dass die einzelnen aufeinander folgenden Reize (Inductionsstösse) einander möglichst gleich waren.

Derselbe zeigte ein Klinkerfues'sches Hygrometer vor und demonstrirte einige Anwendungen der Patent-Wursthülsen von Pergamentpapier zu physikalischen und physiologischen Versuchen.

Herr Professor **Selenka**

machte folgende Mittheilung:

Zur Entwickelung von Holothuria tubulosa, ein Beitrag zur Keimblättertheorie.

Geschlechtsreife Individuen von Hol. tubulosa kann man sich an der italienischen und südfranzösischen Küste zu jeder

Jahreszeit verschaffen. Ich selbst fand von Februar bis October durchschnittlich unter je 10 bis 40 Thieren eines mit ganz reifen Geschlechtsproducten, während aus älteren Mittheilungen hervorgeht, dass auch von November bis Januar fortpflanzungsreife Thiere vorkommen. In den Monaten August und September scheint aber die Productivität am grössten zu sein. Die Farbe der strotzend gefüllten weiblichen Geschlechtsschläuche ist dunkel morgenroth, die der männlichen weiss.

Behufs künstlicher Befruchtung kann man die reifen männlichen und weiblichen Geschlechtsschläuche aufschneiden und in Seewasser ausspülen; jedoch erhält man bei diesem Verfahren nur eine geringe Zahl von befruchteten Eiern die obendrein, trotz aller Ventilationsvorrichtungen, bald zu Grunde gehen mitsammt den leicht sich zersetzenden nicht befruchteten Eiern; nur die ersten Fruchtungsstadien können so beobachtet werden. Empfehlenswerther ist die folgende, nach manchen Fehlversuchen erprobte Operation.

Die Deckelöffnung einer sehr grossen Kiste wurde mit einem ziemlich feinmaschigen Netze überspannt, in dessen Mitte ein handgrosses Loch geschnitten ward. Nachdem diese Kiste mit einigen grossen Steinen beschwert war, wurde sie an einer seichten, nur anderthalb Meter tiefen Stelle nahe der Küste in's Meer versenkt; im Laufe von 8 Tagen konnten an 150 grosse Exemplare von Hol. tubulosa eingefangen und durch die erwähnte Oeffnung des Netzes geschoben werden. Vom Kahne aus wurde täglich mehrere Male auf gut Glück mittels eines langen, acht Millimeter weiten Blechrohres ein Theil des Bodensatzes heraufgeholt; in letzterem fanden sich zwei Mal frisch gelegte befruchtete Eier, welche sofort ausgesucht und in kleine, 10—20 Centimeter hohe, einige grüne Algen oder Florideen (Ulva, Cladophora, Hypnaea) enthaltende, fest verschliessbare Gläser gebracht werden mussten. In dergleichen, dem Tageslichte ausgesetzten, zu zwei Drittel mit Seewasser gefüllten Aquarien vollzog sich die Entwickelung vollkommen normal.

Oefters war es wünschenswerth, die histologischen und Gestalt-Veränderungen eines und desselben Individuums mehrere Tage lang zu beobachten. Zu diesem Zwecke wurden einzelne Eier oder Larven in kleine Miniaturaquarien gebracht von folgender Gestalt. Von einem kleinen, dickwandigen Glastrichter von ungefähr 30 Millimeter weiter Oeffnung wird ein konischer, 5 bis 10 Millimeter hoher Ring abgeschnitten und, nachdem die

freien Ränder plan geschliffen, mit dem weiteren Rande auf einen Objectträger gekittet. Der Boden dieser „feuchten Kammer“ wird mit etwas Seewasser bedeckt und diesem einige Seealgen zugefügt. Nachdem der freie Trichterrand der feuchten Kammer mit Oel oder flüssigem Paraffin bestrichen ist, kann mittels eines Deckgläschens, in dessen Mitte ein hangender Tropfen mit der Larve sich befindet, ein hermetischer Verschluss hergestellt werden. Setzt man solche Miniaturaquarien nur dem Tageslichte aus, so geht die Entwickelung der Larve mehrere Tage lang ganz normal vor sich, da das Wasser nicht verdunsten kann und die von der Larve erzeugte Kohlensäure stets durch den Sauerstoff ersetzt wird, den die Algen am Boden der feuchten Kammer abscheiden. Seit anderthalb Jahren bediene ich mich dieser Kammern mit vielem Vortheile: sie sind leicht hantirbar, gestatten einen hermetischen Verschluss, können leicht gereinigt werden, sind billig herzustellen und nicht leicht zerbrechlich; ausserdem gestatten sie allermeist noch die Anwendung von den gewöhnlichen Immersionssystemen, vorausgesetzt, dass der hangende Tropfen auf dem gut gereinigten Deckgläschen genügend ausgebreitet wurde, so dass der zu beobachtende Gegenstand sich nicht zu weit vom Deckgläschen entfernen kann. In manchen Fällen thut man jedoch wohl, den Tropfen auch nicht allzuklein zu nehmen, damit die Larve ihre natürlichen Bewegungen ungestört ausführen könne.

An künstlich befruchteten Eiern konnten einerseits die Zeitbestimmungen der in Gefangenschaft beobachteten Individuen festgestellt, andererseits an einigen pelagisch gefischten Larven die Normalität ihrer Entwickelung constatirt werden.

Die Furchung ist anfangs eine scheinbar regelmässige; 16 Stunden nach der Befruchtung ist sie vollendet. Die Blastula besteht dann aus etwa 200 Zellen, welche eine ziemlich kleine Furchungshöhle umschliessen. Besitzen jetzt nur vereinzelte Blastodermzellen einen langen Geisselfaden, so zeigt sich 4 Stunden später die ganze Blastula bewimpert, und alsbald wird die Follikelhaut zerrissen und abgeworfen. 22 Stunden nach der Befruchtung treten einige wenige Zellen des Blastoderms aus einer sehr wenig verdickten Stelle desselben (dem späteren Entoderm) aus in die Furchenhöhle: sie sind die ausschliesslichen Bildungsheerde des Mesoderms, indem sie sich auf Kosten des Eiweisses der Furchungshöhle (Gallertkern) ernähren und theilen, um in Gestalt von Wanderzellen mittels ihrer lan-

gen, ziemlich beweglichen Pseudopodien umherzukriechen und endlich den Muskelbeleg des Ektoderms und des später sich einstülpenden Entoderms (Urdarm) zu bilden. Ich kann mich demnach Metschnikoff's [1]) Angabe, welcher diese Zellen „Cutiszellen" nennt, nicht anschliessen, und muss ebenso meine frühere, die Entwickelung von Cucumaria doliolum betreffende Mittheilung, angesichts einer wiederholten embryologischen Untersuchung dieser Art, zurücknehmen und in gleicher Weise deuten.

Zweiundzwanzig Stunden nach der Befruchtung beginnt die Einstülpung des Blastoderms, und zwar an derjenigen, etwa 30 Zellen umfassenden Stelle, an welcher die Mesodermzellen (der „Mesodermkeim") aus der Reihe ihrer Genossen heraustraten in die Furchungshöhle. Der Ort der beginnenden Einstülpung wird zum hinteren Körperpole und After, der eingestülpte Theil, welcher unter gleichzeitiger Vergrösserung der Gastrula eine bedeutende Erweiterung der Furchungshöhle und eine Verdünnung des Ektoderms erfährt, zum Urdarm.

Sechsundzwanzig Stunden nach der Befruchtung beginnt die Gastrula sich in die Länge zu strecken, vier Stunden später ist sie schon um die Hälfte länger als breit, und die vierzig Stunden alte Larve weist schon die laterale Symmetrie an: der Rücken ist bucklig erhöht, die Bauchseite eingedrückt und die Geisseln sind bis auf die der rücklaufenden Wimperschnur und die des Entoderms verschwunden. Die Mesodermzellen bilden zu dieser Zeit eine zerstreut dem Ektoderm anlagernde aber noch nicht zusammenhängende Lage, ferner eine dem frei in die Furchungshöhle vorragenden, hohlen Entodermzapfen aufgelagerte dichte Masse; nur vereinzelte Mesodermzellen schweben in dem nunmehr dünnflüssiger gewordenen „Gallertkern", oder sind mittels ihrer Pseudopodien zwischen Ektoderm und Entoderm aufgehangen.

In der zweiundvierzigsten Stunde nach der Befruchtung erhält der Urdarm in der Mitte seiner Länge eine Einschnürung, und neun Stunden später hat sich von dem nunmehr kurz blinddarmförmigen, hinteren Theile des Urdarms (dem eigentlichen Darm, oder Hinterdarm) eine kugelförmige „Vaso-

---

[1]) Studien über die Entwickelung der Echinodermen und Nemertinen, in: Mém. Acad. Imp. Sc. St. Pétersbourg. VIIe Série. Tome XIV, Nr. 8.

peritonealblase" vollständig abgeschnürt. Letztere rückt bald an die linke Seite des Hinterdarms, welcher sich seinerseits rasch nach vorn verlängert, um sich in der 60sten Stunde nach der Befruchtung, mit einer von der Bauchseite nahe dem vorderen Körperpol entstehenden Einstülpung, dem Vorderdarm oder Munddarm, zu vereinigen.

Indem ich die weiteren Gestaltveränderungen der Larve hier übergehe, um sie gelegentlich zugleich mit einigen Abbildungen mitzutheilen, erwähne ich nur die Geschichte der Vasoperitonealblase.

Bei der 69 Stunden alten Larve sieht man die langgestreckte Vasoperitonealblase links neben dem Darme, durch einige Wanderzellen mit ihm und dem Ektoderm lose verbunden. Spärliche Geisseln erhalten die wenigen Blutkörperchen in zitternder Bewegung. Etwa in der Mitte ihrer Länge geht dorsalwärts ein dünner Kanal ab, der mit dem Wasserporus nach aussen mündet. Zwei Stunden später tritt im hinteren Drittel eine Einschnürung auf, und binnen einigen Stunden zerfällt die Vasoperitonealblase in eine vordere „Gefässblase" oder „Wassergefässblase", und eine hintere „Peritonealblase". Gegen Ende des vierten Tages zerfällt auch die Peritonealblase nachdem sie sich, dorsalwärts hinter dem Darm herum greifend, zu einem wurstförmigen Schlauch verlängert hatte, wieder in eine linke und rechte Peritonealblase, welche beiden erst später sich erweitern und endlich die Furchungshöhle verdrängen, ähnlich wie ich es bei Cucumaria doliolum beobachten konnte.

Sitzung vom 10. Januar 1876.

Herr Prof. **M. Noether**

sprach:

Ueber die algebraischen Formen mit identisch verschwindender Hesse'scher Determinante.

In der vorigen Sitzung hat Hr. Gordan für den Hesse'schen Satz: „dass eine algebraische Form von r Variabeln, deren Hesse'sche Determinante identisch verschwindet, sich linear in eine solche von weni-

ger als r Variabeln transformiren lasse“, im Falle dreier Variabeln einen Beweis gegeben *). Seitdem ist es Hrn. Gordan und mir in gemeinsamer Ueberlegung gelungen, durch Zusammenfassung verschiedener Methoden den Beweis des Hesse'schen Satzes für ternäre und quaternäre Formen auf einem einfacheren Wege zu führen.

Bei der Ausdehnung auf Formen von mehr Variabeln aber hat sich Herrn Gordan ergeben, dass der Satz alsdann nicht mehr gilt. Ich erlaube mir, jenen Weg hier mitzutheilen.

1. Wenn die Hesse'sche Determinante einer Form

$$f(x_1, x_2, \ldots x_r)$$

identisch verschwindet, so besteht zwischen den Polaren dieser Form

$$f_1, f_2, \ldots f_r,$$

(wo $f_i = \frac{df}{dx_i}$) wenigstens eine in den f_i homogene Relation, identisch für alle Werthsysteme der x:

$$1) \qquad \pi(f_1, f_2 \ldots f_r) = 0.$$

Man hat nur zu beweisen, dass diese Relation linear in der f_i ist. Setzt man also

$$2) \qquad \frac{d\pi}{df_i} = \pi_i\,,$$

so sollen die Verhältnisse der π_i constant werden.

Es sei nun ϱ der grösste gemeinschaftliche Factor aller π_i, und wir setzen

$$3) \qquad \pi_i = \varrho \xi_i,$$

wo die ξ_i Functionen der x ohne gemeinsamen Factor sind, die wir bezeichnen mit

$$3') \qquad \xi_i = h_i(x).$$

2. Durch Differentiation von 1) ergibt sich die in allen x identische Gleichung:

$$\sum_i \pi_i \frac{df_i}{dx_k} = 0,$$

oder 4) $$\sum_i \pi \frac{df_k}{dx_i} = 0,$$

d. h. die f , sind, für φ gesetzt, Lösungen der partiellen Differentialgleichung

*) Gordan: Ueber einen Satz von Hesse. Sitzungsbericht der phys.-med. Soc. Erlangen vom 13. Dec. 1875.

$$\Sigma \frac{d\varphi}{dx_i} \pi_i = 0,$$

und ebenso sind die π_i, als Functionen der f_k, Lösungen derselben.

Von irgend einer Function φ, welche dieser Gleichung oder

5) $$\Sigma \frac{d\varphi}{dx_i} \xi_i = 0$$

genügt, kann man aber beweisen, dass

$$\varphi(x + \lambda\xi) = \varphi(x) + \lambda \Sigma \frac{d\varphi}{dx_i} \xi_i + \frac{\lambda^2}{1.2} \Sigma \frac{d^2\varphi}{dx_i dx_k} \xi \xi_k + \ldots$$

unabhängig von λ ist.

Denn setzt man dann $\Sigma \frac{d\varphi}{dx_i} \pi_i$ an Stelle von φ in Gleichung 5), so ergibt sich wegen

$$\Sigma \frac{d\pi_i}{dx_k} \xi_k = 0 \text{ auch } \Sigma \frac{d^2\varphi}{dx_i dx_k} \pi_i \xi_k = 0, \text{ also}$$

$$\Sigma \frac{d^2\varphi}{dx_i dx_k} \xi_i \xi_k = 0,$$

ebenso $\Sigma \frac{d^3\varphi}{dx_i dx_k dx_l} \xi_i \xi_k \xi_l = 0$ etc.

Ist eine solche Function Φ ein Product zweier Formen:

$$\Phi(x) = \varphi(x) \,.\, \psi(x),$$

so werden dann auch $\varphi(x + \lambda\xi)$ und $\psi(x + \lambda\xi)$ von λ unabhängig und man hat:

$$\Sigma \frac{d\varphi}{dx_i} \xi_i = 0, \Sigma \frac{d^2\varphi}{dx_i dx_k} \xi_i \xi_k = 0 \ldots, \Sigma \frac{d\psi}{dx_i} \xi^i = 0,$$

$$\Sigma \frac{d^2\psi}{dx_i dx_k} \xi_i \xi_k = 0, \ldots$$

Insbesondere hat man daher diese Eigenschaft für alle Factoren von f, von f_i und von π_i, so z. B.

6) $$h_i(x + \lambda\xi) = h_i(x) = \xi_i,$$

woraus

7) $$h_i(\xi) = 0.$$

3. Diese Gleichung 6) genügt schon zum Beweise unseres Satzes bei ternären Formen. Denn wären die ξ noch Functionen der x, so müssten sie nach 7) in einfach unendlicher Zahl vorhanden sein, und die drei Functionen $h_i(x)$ müssten nach

7) einen diesen sämmtlichen Werthsystemen ξ entsprechenden Factor gemein haben, was der Annahme in 1. widerspricht.

4. Um auch die quaternären Formen zu erledigen, hat man nur die Gleichungen 6) näher zu betrachten. Zu irgend einem Werthsystem der x liefern dieselben im Allgemeinen ein Werthsystem der ξ, zu welchem aber umgekehrt wenigstens einfach unendlich viele Werthsysteme der x von der Form $x + \lambda\xi$, gehören. Im Raume bilden diese Werthsysteme eine Gerade (ξx) durch den Punkt ξ, und sämmtliche Gerade dieser Art schneiden irgend eine der Flächen Φ (vgl. 2.) nur im zugehörigen Punkte ξ. Sobald eine solche Gerade noch einen weiteren Punkt mit einer Φ gemein hat, gehört sie ihr ganz an. Eine Gerade (ξx), welche auf allen $h_i = 0$ liegt, sei als Gerade G_ξ bezeichnet.

Im Besondern kann es auch eintreten, dass zu einem Punkt x mehr als ein Punkt ξ gehört. Für diesen Punkt x müssen dann die sämmtlichen $h_i(x) = 0$ sein. Unter diesen Punkten x können auch die Punkte ξ selbst, für welche 7) besteht, enthalten sein.

5. Nach 7) können die ξ nur in einfach unendlicher Zahl vorhanden sein, wenn sie Functionen der x wären. Denn bei zweifach unendlicher Zahl würden die vier Functionen $h_i(x)$ einen Factor gemein haben müssen, der in 1. gemachten Annahme entgegen.

Wenn nun die ξ in der Zahl ∞^1 existiren, so müssen zu jedem ξ im Allgemeinen unendlich viele Gerade (ξx) durch ξ gehören (vgl. 4.), welche einen Kegel K_ξ bilden werden. Zwei solche Kegel $K_{\xi'}$ und $K_{\xi''}$ schneiden sich in einer Curve, deren Punkte p sämmtlich zwei verschiedenen ξ angehören. Für diese Punkte p verschwinden also, nach 4), die sämmtlichen $h_i(x)$, und die Geraden ($p\xi'$) und ($p\xi''$) müssen auf allen h_i liegen, oder sind Gerade $G_{\xi'}$ bez. $G_{\xi''}$. Nun kann die Anzahl dieser Geraden $G_{\xi'}$ und $G_{\xi''}$ nur eine endliche sein, wenn die $h_i(x)$ keinen Factor gemein haben sollen. Daher müssen sich die ∞^1 Punkte p des Schnittes von $K_{\xi'}$ und $K_{\xi''}$ auf endlich viele Gerade $G_{\xi'}$ vertheilen, welche ausser durch ξ' auch noch durch ξ'' gehen müssen, und ebenso auf Gerade $G_{\xi''}$ durch ξ', oder die Verbindungslinie $\xi'\xi''$ ist selbst eine Gerade G_ξ. — Dasselbe

gilt für alle Sehnen der Curve der ξ; auch die Zahl dieser Sehnen G_ξ muss endlich sein, d. h. die ξ bilden selbst eine Gerade.

6. Seien jetzt ξ' und ξ'' zwei feste Punkte dieser Geraden, also ξ von der Form:

$$\xi = \xi' + \lambda\xi''.$$

Die Gleichung

$$\Sigma \frac{df}{dx_i} \xi_i \equiv \Sigma \frac{df}{dx_i} (\xi'_i + \lambda\xi_i'') = 0$$

gilt, wenn ξ gegeben ist, für die ∞^2 zu ξ gehörigen Werthsysteme der x. Für dieselben gilt dann auch noch die durch Differentiation nach ξ oder λ daraus folgende Gleichung:

$$8) \qquad \sum_{ik} \frac{d^2f}{dx_i dx_k} (\xi_i' + \lambda\xi_i'') \frac{dx_k}{d\lambda} + \sum_i \frac{df}{dx_i} \xi_i'' = 0.$$

Aber nach 4) hat man für dieselben Werthsysteme auch

$$\sum_i \frac{df_k}{dx_i} (\xi_i' + \lambda\xi_i'') = 0$$

$$\text{d. h. } \sum_i \frac{d^2f}{dx_i dx_k} (\xi_i' + \lambda\xi_i'') = 0,$$

also nach 8):

$$\sum_i . \frac{df}{dx_i} \xi_i'' = 0.$$

Daher verschwindet dieser Ausdruck für die zu irgend einem ξ gehörigen Werthsysteme x oder die Relation

$$\Sigma f_i \xi_i = 0$$

ist, wenn man ξ constant lässt, identisch für alle x, q. e. d.

Da dieser Beweisgang auch bei dem Verschwinden von Unterdeterminanten der Hesse'schen Determinante $\triangle$ von f unverändert bestehen bleibt, so lässt sich aus demselben direct schliessen, dass eine, zwei oder drei von einander unabhängige lineare Relationen zwischen den Polaren von f existiren werden, je nachdem nur $\triangle$, oder auch sämmtliche erste, oder endlich sämmtliche zweite Unterdeterminanten von $\triangle$ identisch verschwinden.

7. Um zu zeigen, dass der Satz für Formen von mehr als vier Variabeln nicht mehr gilt, möge es hier genügen, auf ein einfaches Beispiel hinzuweisen. Seien A, B, C binäre

Formen μ^{ter} Ordnung ($\mu > 1$) von x_1, x_2, zwischen denen keine lineare Relation besteht. Alsdann hat die Function

$$x_3A + x_4B + x_5C$$

die Eigenschaft, dass ihre Determinante identisch verschwindet, ohne dass zwischen ihren Polaren eine lineare Relation existiren kann.

Hierauf trug vor

Herr Prof. E. Lommel:

Ueber die Interferenz des gebeugten Lichtes.

Dritte Mittheilung [1]).

VIII.

Im vorhergehenden Abschnitt (VII.) wurde gezeigt, dass Ringe entstehen, wenn vor einem bestäubten Metallspiegel eine reine durchsichtige Glasplatte aufgestellt ist, und zwar durch Interferenz zweier Strahlensysteme, welche zweimal am Spiegel und einmal an der Glasplatte reflectirt wurden und von denen das eine vor, das andere nach seiner Reflexion an der Glasplatte durch die den Spiegel bedeckende Staubschicht gebeugt worden ist.

Bringen wir jetzt wiederum, wie bereits in II. und VI. geschehen ist, eine auf der einen Seite (etwa mit Lycopodiumsporen) bestäubte durchsichtige Glasplatte vor einen blanken Metallspiegel, und zwar so, dass die bestäubte Fläche dem Spiegel zugewendet ist, so sehen wir vor Allem das in den genannten Abschnitten bereits hinlänglich besprochene Ringsystem, welches den einmal am Spiegel reflectirten Strahlen seine Entstehung verdankt. Ausserdem haben wir es aber auch hier mit den im vorigen Abschnitt namhaft gemachten drei Lichtantheilen zu thun, von denen derjenige Antheil, welcher von der Glasplatte wieder gegen den Spiegel reflectirt wird und nach nochmaliger Reflexion an letzterem ins Beobachtungsfernrohr gelangt, ebenfalls zu einem Ringsystem Anlass gibt.

Steht die bestäubte Platte zum Spiegel parallel, so wird das neue Ringsystem von dem obigen, mit dem es gleiche Durchmesser hat, gedeckt, und kann daher nicht gesehen werden. Um

---

1) Vgl. die Sitzungsber. vom 12. Juli und 8. November 1875.

es gesondert zu beobachten, dreht man die bestäubte Platte ein wenig um eine verticale Axe, so dass der Lichtpunkt, welcher den zweimal am Spiegel reflectirten Strahlen entspricht, seitlich von demjenigen erscheint, welcher von dem einmal reflectirten Lichte herrührt. Nun folgt man mit dem Beobachtungsfernrohr, bis das Fadenkreuz mit jenem Lichtpunkt zusammenfällt, und kann es jetzt durch eine geringe Drehung des Spectrometertischchens leicht dahin bringen, dass die Ringe welche diesem Lichtpunkt zugehören, zu ihm concentrisch sind. Durch Beobachtung des gespiegelten Fadenkreuzes überzeugt man sich, dass in diesem Falle der Spiegel zur Fernrohraxe senkrecht steht. Hat man der Staubplatte eine so geringe Drehung ertheilt, dass noch beide Lichtpunkte im Gesichtsfeld sind, so sieht man jetzt gleichzeitig zwei von einander unabhängige Ringsysteme, nämlich das längstbekannte vom einmal reflectirten Licht herrührende, welches aber bei der jetzigen Stellung zu seinem Lichtpunkte nicht mehr concentrisch ist, und das weit lichtschwächere neue, welches den zweiten Lichtpunkt concentrisch umgibt. Indem man die Drehung der bestäubten Platte fortsetzt, und mit dem Fernrohr und dem Spectrometertischchen nachrückt, kann man dieses Ringsystem verfolgen, bis die Platte mit dem Spiegel einen beträchtlichen Winkel bildet.

Wir bezeichnen von nun an das längstbekannte Ringsystem als primäres, das soeben besprochene als secundäres Ringsystem erster Art, und das im vorigen Abschnitt (VII.) beschriebene als secundäres Ringsystem zweiter Art.

Die Theorie der secundären Ringsysteme unterscheidet sich nicht wesentlich von derjenigen des primären. Bei dem Ringsystem erster Art sind die von der Glasplatte gegen den Spiegel reflectirten Strahlen als einfallende zu betrachten; indem sie theils beim Hin-, theils beim Rückweg durch die Staubschicht gebeugt werden, erzeugen sie ein Ringsystem, dessen Mittelpunkt auf der Normale des Spiegels liegt, und dessen Durchmesser in bekannter Weise durch den mittleren Abstand der Staubtheilchen vom Spiegel bedingt sind.

Bei dem secundären Ringsystem zweiter Art übernehmen die vom staubbedeckten Spiegel einmal reflectirten Strahlen die Rolle der einfallenden Strahlen, während die Glasplatte als spiegelnde Fläche wirkt. Es würde nun zunächst ein Ringsystem entstehen, das seinen Mittelpunkt auf der Normale der Glasplatte hat, und welches für ein hinter dem Spiegel befindliches

Auge, wenn dieser durchsichtig wäre, sichtbar sein müsste. Die Strahlen, welche zur Bildung dieser Ringe zusammenwirken, werden aber von dem Spiegel nach vorn ins Fernrohr reflectirt; man sieht daher durch letzteres ein Ringsystem, dessen Mittelpunkt auf derjenigen Richtung liegt, welche die Normale der Glasplatte annehmen würde, wenn sie gleich einem Lichtstrahl vom Spiegel reflectirt würde. Die Ringe werden daher zu ihrem Lichtpunkt concentrisch, wenn das vom Spiegel zweimal reflectirte Licht die genannte Richtung einschlägt, d. h. wenn die von der Glasplatte gegen den Spiegel gehenden Strahlen zur Glasplatte senkrecht stehen [1]). Die Durchmesser der Ringe entsprechen auch hier der mittleren Entfernung der den Spiegel bedeckenden Staubtheilchen von der Glasplatte.

Versieht man sowohl den Spiegel als die Glasplatte mit einer Staubschicht, so erhält man ausser dem primären noch die beiden secundären Ringsysteme, von welchen jenes an den einmal, die beiden letzteren an den zweimal reflectirten Lichtpunkt gebunden sind. Das primäre und das erste secundäre Ringsystem haben ihren gemeinsamen Mittelpunkt auf der Normale des Spiegels, das zweite secundäre Ringsystem dagegen auf der reflectirten Normale der Glasplatte. Bildet die Platte mit dem Spiegel den Winkel α, so sind die Lichtpunkte um die Winkeldistanz 2α, die Mittelpunkte um α von einander entfernt. Dreht man das Spectrometertischchen sammt allen von ihm getragenen Platten, so bleiben die beiden Lichtpunkte fest an ihrer Stelle stehen, während die beiden Mittelpunkte, ihren Abstand α stets bewahrend, durch das Gesichtsfeld wandern. Indem man den ersten Mittelpunkt mit dem ersten und zweiten Lichtpunkt, sodann den zweiten Mittelpunkt mit dem zweiten Lichtpunkt zusammenfallen lässt, kann man nach der Reihe jedes der drei Ringgsysteme mit seinem Lichtpunkt concentrisch machen, jedoch nie zwei derselben gleichzeitig; nur wenn α gleich Null ist, werden alle drei Systeme concentrisch zu dem jetzt einzigen Lichtpunkt und decken sich vollständig. Obgleich das primäre und das erste secundäre Ringsystem denselben Mittelpunkt besitzen, so können dieselben doch ihrem Aussehen nach sehr von

1) Danach ist ein im vorigen Abschnitt (VII.) vorkommendes Versehen zu verbessern. Es muss nämlich S. 12 Zeile 15 von oben heissen: „weil die vom Spiegel einmal reflectirten Strahlen schief auf die Glasplatte treffen"; und Zeile 18: „senkrecht zur Glasplatte" statt „senkrecht zum Spiegel".

einander verschieden sein. Bringt man z. B. den ersten Mittelpunkt in den zweiten Lichtpunkt, so umgibt das erste secundäre Ringsystem denselben concentrisch, während das primäre System ein Bündel Whewell'scher Streifen bildet, von welchen der durch den ersten Lichtpunkt gehende farblose Streifen den Radius 2α hat und seine concave Seite dem zweiten Lichtpunkt zuwendet. Befindet sich dagegen der erste Mittelpunkt in der Mitte zwischen den beiden Lichtpunkten, so werden die beiden ersten Ringsysteme, abgesehen von der Lichtstärke, einander vollkommen gleich und decken sich, indem für beide der farblose Kreis den Radius α hat, während gleichzeitig das dritte System den zweiten Lichtpunkt concentrisch umschliesst. Es ist übrigens nicht nothwendig, die Wandelungen unserer Gruppe von drei Ringsystemen noch weiter ins Einzelne zu verfolgen, da das bisher Gesagte hinreicht, dieselben vollständig zu übersehen. —

Ein Umstand, welcher oben bei der Darstellung des secundären Ringsystems erster Art bereits erwähnt wurde, verdient noch besonders hervorgehoben zu werden. Damit dasselbe sich bilden könne, ist nämlich nöthig, dass die bestäubte Fläche der Glasplatte dem Spiegel zugewendet sei: wird die unbestäubte Fläche gegen den Spiegel gekehrt, so zeigt sich wohl das primäre, nicht aber das secundäre Ringsystem. Aus der Beugungstheorie erklärt sich diese Thatsache auf die einfachste Weise; im letzteren Falle gehen nämlich die von der Glasplatte gegen den Spiegel reflectirten Strahlen gar nicht durch die Staubschicht, welche sich hinter der reflectirenden Fläche befindet, und erleiden daher auf dem Hinwege zum Spiegel keine Beugung; hiemit ist aber die Grundbedingung zur Bildung der Ringe weggefallen. Schon früher (VI.) wurde ein Versuch beschrieben, auf welchen das eben Gesagte gleichfalls Anwendung findet; das primäre Ringsystem kann nämlich erzeugt werden, indem man die in der Mitte des Spectrometertischchens aufgestellte Glasplatte, welche sonst nur das Licht des Collimators dem Spiegel zuzuführen hat, auf ihrer dem Spiegel zugewendeten Seite bestäubt, während eine Bestäubung der abgewendeten Seite wirkungslos bleibt. Aus denselben Gründen entsteht auch das secundäre Ringsystem zweiter Art nicht, wenn man den Spiegel durch eine auf ihrer Rückseite bestäubte durchsichtige Glasplatte ersetzt.

Die Diffusionstheorie vermag von diesen Thatsachen eine

gleich ungezwungene Erklärung nicht zu geben; dieselben sprechen also ebenfalls zu Gunsten der Beugungstheorie. —

Vom theoretischen Standpunkte aus unterliegt es keinem Zweifel, dass es auch Ringsysteme noch höherer Ordnung (tertiäre, quaternäre u. s. w.) geben muss; wegen ihrer sehr geringen Lichtstärke können dieselben jedoch nicht wahrgenommen werden.

IX.

Die in den beiden vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Versuche führen unmittelbar zu einer Darstellung derartiger Ringsysteme in der Richtung der einfallenden Strahlen selbst, also bei gerader Durchsicht (à vision directe). Wir bringen nämlich jetzt das Fernrohr in die Richtung des Collimators, so dass der Lichtpunkt direct am Fadenkreuz gesehen wird, und stellen auf das Tischchen senkrecht auf den Weg der einfallenden Strahlen zwei durchsichtige planparallele Glasplatten, von welchen die dem Collimator nähere als erste, die dem Fernrohr nähere als zweite Platte bezeichnet werden soll. Die einander zugewendeten Flächen der Glasplatten nennen wir die inneren Flächen.

Bestäubt man nun die Innenseite der zweiten Platte, so sind die Bedingungen zur Entstehung des secundären Ringsystems erster Art gegeben; dasselbe entsteht nämlich durch die Strahlen, welche von der zweiten Platte gegen die erste und von dieser wieder ins Fernrohr reflectirt werden. Stehen die Platten zu einander parallel, so fällt der von beiden Strahlen herrührende Lichtpunkt mit dem direct gesehenen Lichtpunkt zusammen, und die Deutlichkeit der Ringe wird beeinträchtigt durch die grosse Helligkeit des gebeugten Lichtes, welches letzteren umgibt. Das Ringsystem tritt aber sehr schön hervor, wenn man die zweite Platte ein wenig um eine verticale Axe dreht, so dass der secundäre Lichtpunkt zur Seite des direct gesehenen zu liegen kommt; indem man alsdann das Fernrohr und das Tischchen in der oben bereits beschriebenen Weise nachdreht, kann man die Ringe leicht concentrisch zu ihrem Lichtpunkt machen und zwar tritt dieses ein, wenn die von der zweiten gegen die erste Platte reflectirten Strahlen auf letzterer senkrecht stehen. Dreht man die Platte weiter, so dass der secundäre Lichtpunkt sich immer weiter von dem primären entfernt, und rückt mit Fernrohr und

Tischchen entsprechend nach, so kann man das Ringsystem beliebig weit verfolgen.

Wird die erste Platte auf ihrer Innenseite bestäubt, so beobachtet man ebenso das secundäre Ringsystem zweiter Art, welches zu seinem Lichtpunkt concentrisch wird, wenn die einfallenden Strahlen zur zweiten Platte senkrecht stehen.

Werden die Innenseiten beider Platten bestäubt, so erhält man beide Ringsysteme, jedoch nie gleichzeitig zu ihrem Lichtpunkte concentrisch, ausser wenn die Platten parallel sind.

Ein primäres Ringsystem erscheint im gegenwärtigen Falle nicht. Dagegen treten noch zwei lichtschwächere secundäre Ringsysteme auf, welche durch Zusammenwirken der spiegelnden Aussenseite einer jeden Platte mit der ihr zugehörigen Staubschicht entstehen, und deren Durchmesser in bekannter Weise von der Dicke der Platte und ihrem Brechungsverhältniss bestimmt werden, während die Durchmesser der zuerst erwähnten Ringsysteme von der gegenseitigen Entfernung der Platten abhängen. Sind die Platten dünn im Verhältniss zu ihrer Entfernung, so werden die Durchmesser jener Ringe so beträchtlich, und die Ringe selbst so undeutlich, dass eine Störung der beiden oben betrachteten Ringsysteme, mit welchen wir uns hier allein beschäftigen wollen, nicht eintreten kann.

Wenn nur eine oder auch beide Aussenflächen der Platten bestäubt sind, so erscheinen aus den bereits entwickelten Gründen gar keine Ringe.

Obwohl diese Versuche nur eine Wiederholung in anderer Form der im vorigen Abschnitt beschriebenen sind, so dürfen sie doch ein besonderes Interesse in Anspruch nehmen, weil sie nach meiner Ansicht eine unerwartete Aufklärung geben über ein von Babinet beschriebenes Experiment, dessen Richtigkeit angezweifelt worden, und welches fast der Vergessenheit anheimgefallen ist.

Babinet [1]) brachte nämlich eine durchsichtige Platte auf den Weg der convergirenden Strahlen, die zu dem Bildpunkte gingen, welchen eine Linse von einem jenseits befindlichen Lichtpunkt auf einem Schirme entwarf. Waren die beiden Flächen der Platte mit verdünnter Milch oder noch besser mit Dex-

1) Babinet, sur les couleurs de doubles surfaces à distance; Comptes rend. VII, p. 694. 1838. Pogg. Ann. XLVI, p. 472.
Billet, Traité d'optique physique, I, p. 155. „Anneaux de M. Babinet."

trinfirniss getrübt, so erschien auf dem Schirm ein System farbiger Ringe, welche bei senkrechter Incidenz zum Bildpunkt concentrisch waren; wurde aber die Platte geneigt, so entstand ein farbloser Kreis, dessen Umfang beständig durch den Bildpunkt ging. Dieselbe Erscheinung zeigte sich, wenn die Platte oder vielmehr ihre beiden Flächen durch zwei gefirnisste Glimmerblättchen ersetzt wurde. Babinet erklärte die Erscheinung aus der Interferenz von Strahlen, welche bloss an der ersten, mit solchen, welche bloss an der zweiten Fläche zerstreut worden sind.

Man sieht, dass diese Erklärung mit dem Stokes'schen Princip im Widerspruch steht. Auch tritt Stokes [1]) ausdrücklich gegen die Möglichkeit auf, dass auf solche Weise Ringe entstehen könnten, jedoch ohne speciell auf Babinet's Abhandlung Bezug zu nehmen, welche ihm damals nicht bekannt gewesen zu sein scheint. In Verdet's [1]) trefflichen „Leçons d'optique physique" wird sogar in Abrede gestellt, dass Babinet Ringe dieser Art wahrgenommen habe. „Wenn einige Physiker", heisst es daselbst, „und unter anderen Babinet, unter solchen Umständen Farbenringe wahrgenommen haben, so liegt der Grund darin, dass sie die beiden Flächen der Platte, um ihnen ein beträchtliches Diffusionsvermögen zu verleihen, mit einem Staub aus regelmässigen und gleichen Körnchen, wie z. B. Lycopodiumpulver, bedeckt hatten, und dass alsdann Beugungserscheinungen entstanden, welche von den gegenwärtig betrachteten Erscheinungen völlig verschieden sind."

Diese Kritik geht offenbar zu weit; es kann nicht angenommen werden, dass ein Physiker vom Range Babinet's gewöhnliche Beugungsringe mit der hier in Rede stehenden Erscheinung verwechselt haben sollte, um so weniger, als er in seiner Abhandlung die bei Neigung der Platte eintretenden für unsere Ringe so charakteristischen Wandlungen ausdrücklich beschreibt. Gleichwohl müssen die von Stokes und Verdet erhobenen Einwände, insofern sie sich gegen die von Babinet angenommene Erklärungsweise richten, als zutreffend anerkannt werden.

Interferenz gebeugten Lichts tritt zwar jedesmal ein, wenn von einem leuchtenden Punkt kommende Strahlen durch zwei beugende Schirme gehen; damit jedoch die Erscheinung nicht

1) Pogg. Ann. Ergänzungsband III, S. 582.

2) Verdet, Leçons d'optique physique, publiées par Levistal, I. p. 239.

chaotisch werde, sondern sich regelmässig ausgestalte, ist nothwendig, dass die beiden beugenden Schirme einander gleich seien; in diesem Erforderniss besteht eben vom Standpunkt unserer Theorie aus betrachtet das Stokes'sche Princip. Man kann diese Gleichheit wenigstens annähernd erreichen, indem man z. B. zwei gleiche Spalten hinter einander aufstellt, oder mit einer Nadel in zwei aufeinandergelegte Stanniolblätter Löcher sticht, oder zwei gleiche Gitter anwendet u. s. w. Am leichtesten und vollkommensten aber wird diese Gleichheit erzielt, wenn man als zweiten Schirm das Spiegelbild des ersten benutzt, d. h. wenn man, wie in unsern Versuchen geschehen ist, einen beliebigen beugenden Schirm oder eine getrübte oder bestäubte Fläche vor eine spiegelnde Fläche bringt. Dagegen halte ich es für unmöglich, zwei Trübungen oder Bestäubungen so vollkommen gleich herzustellen, wie es zur Entstehung von Ringen nach Babinet's Vorstellung erforderlich wäre.

Es ist mir in der That, trotz vielfacher objectiv und subjectiv angestellter Versuche, niemals gelungen, mittelst zweier bestäubter oder getrübter Flächen Ringe zu erhalten, welche der Babinet'schen Erklärungsweise entsprochen hätten. Wohl aber können diejenigen Ringe auftreten, welche ich oben beschrieben und als „secundäre" bezeichnet habe.

Man darf daher mit Recht vermuthen, dass Babinet diese letzteren Ringes gesehen und sich bei seiner allerdings zunächst liegenden Theorie beruhigt habe, da dieselbe wenigstens qualitativ mit der Erscheinung übereinstimmte.

Hier erhebt sich jedoch eine neue Schwierigkeit; die beiden Flächen einer Glasplatte sind nämlich als Aussenflächen in dem oben erläuterten Sinne zu betrachten, und wir haben gezeigt, dass wenn die Aussenflächen bestäubt sind gar keine Ringe sich bilden. Mit einer bestäubten Glasplatte erhält man in der That die Ringe nicht.

Nun ist aber wohl zu beachten, dass Babinet seine Platten mit verdünnter Milch oder, mit noch besserem Erfolg, mit Dextrinfirniss getrübt hat. Die eingetrocknete Milch bildet auf der Glasplatte ein Häutchen mit glatter spiegelnder Oberfläche, in welches die beugenden Theilchen eingebettet sind. Ein aus der Glasplatte kommender und an der Oberfläche des Häutchens wieder in die Glasplatte hinein reflectirter Strahl geht daher in der That an diesen Theilchen vorbei und erleidet die zur

Entstehung der Ringe nothwendige Beugung. Aehnliches gilt von einer Firnissschicht.

Um die Richtigkeit dieser Ueberlegung darzuthun, behandelte ich eine Glasplatte in Ermangelung von Dextrinfirniss, welchen ich mir nicht verschaffen konnte, mit dem feinen Lack, womit die Photographen ihre Negativplatten zu überziehen pflegen. Um die Lackschicht herzustellen, wurde der flüssige Lack über die schiefgehaltene Platte gegossen. Die rasch trocknende Lackschicht zeigt unter dem Mikroskop betrachtet eine eigenthümlich regelmässige Structur. Man sieht nämlich parallel der Richtung, in welcher der Lack geflossen war, eine feine Streifung; zwischen je zwei dieser Streifen und senkrecht zu ihnen gewahrt man noch eine Menge viel feinerer und engerer Streifen; jene Streifen stellen gleichsam die Strömungslinien, diese die Wellen des fliessenden Lacks im erstarrten Zustande dar. Vermöge dieser Structur bringt die Lackschicht eine Beugungserscheinung hervor ähnlich derjenigen zweier gekreuzter ungleicher Gitter. Die gitterartige Beschaffenheit der beugenden Schicht hat aber zur nothwendigen Folge, dass die von ihr erzeugten Ringe den von einer unregelmässigen Trübung hervorgebrachten nicht ganz ähnlich, sondern durch unvollkommen ausgebildete Erscheinungen jener Art, welche wir im IV. Abschnitt kennen gelernt haben, alterirt sind.

Wird nun eine auf diese Weise einerseits lackirte Platte, wie in den oben beschriebenen Versuchen, einer reinen Glasplatte gegenübergestellt, so erzeugt sie in der That solche Ringe auch dann, wenn ihre lackirte Fläche n a c h a u s s e n gekehrt ist. Nur wenn die beiden Platten genau parallel waren, so dass der secundäre Lichtpunkt mit dem primären zusammenfiel, konnte das Ringsystem nicht wahrgenommen werden, weil es durch das sehr helle Beugungsbild, welches den letzteren umgibt, verdeckt wird. Ebenso und aus demselben Grunde vermochte ich auch keine Ringe wahrzunehmen bei Anwendung einer einzigen einerseits oder auf beiden Seiten lackirten planparallelen Glasplatte. Die Bedingungen zur Bildung der Ringe sind jedoch auch hier gegeben, und die Möglichkeit kann nicht geleugnet werden, dass sie auch in diesem Falle unter Umständen gesehen werden können.

Durch diese Versuche und in Anbetracht des Umstandes, dass wir niemals Ringe wahrnehmen konnten, welche der B a b i n e t'schen Theorie entsprochen hätten, wird es mindestens

wahrscheinlich, dass auch die von Babinet gesehenen Ringe keine anderen waren, als diejenigen, welche oben als „secundäre" bezeichnet worden sind.

Die Babinet'sche Theorie nämlich, welche aus den oben bereits angeführten Gründen beanstandet werden muss, führt zwar in Bezug auf den allgemeinen Habitus der Ringe zu demselben Resultat, wie die unsrige, hinsichtlich der Durchmesser aber weicht sie wesentlich von ihr ab. Nach Babinet's Theorie würde der Gangunterschied je zweier interferirenden Strahlen ausgedrückt sein durch die Formel

$$\delta = 2\mu d\,(\sin^2 \tfrac{1}{2}\varphi' - \sin^2 \tfrac{1}{2} r),$$

wo dieselben Bezeichnungen gebraucht sind wie in Abschnitt II. (d Entfernung der beiden Flächen, μ Brechungsverhältniss der ihren Zwischenraum ausfüllenden Substanz, r und φ' die Winkel, welche die directen und die gebeugten Strahlen innerhalb dieses Zwischenraums mit der Linie d bilden); nach unserer Theorie dagegen ergibt sich als Gangunterschied

$$\delta = 4\mu d\,(\sin^2 \tfrac{1}{2}\varphi' - \sin^2 \tfrac{1}{2} r).$$

Die Durchmesser der von uns beobachteten Ringe entsprechen nun durchaus der letzteren Formel, während sie nach Babinet, der übrigens, wie es scheint, keine Messungen angestellt hat, im Verhältniss von $\sqrt{2}:1$ grösser sein müssten.

Ein anderer wesentlicher Unterschied zwischen unserer Theorie und derjenigen Babinet's beruht darin, dass jene nur eine, diese aber zwei getrübte Flächen erfordert. —

Dann berichtete

Herr Professor Dr. Hilger

1. Ueber die Nachweisung von Mineral-Säuren im Essig.

Die stets noch vorkommenden Verfälschungen der Essigrten des Handels mit Mineralsäuren, besonders Salzsäure und hwefelsäure gaben zu einer kritischen Bearbeitung der einlnen in dieser Richtung vorgeschlagenen Methoden Veransung. —

Ist es einerseits immer noch die Nachweisung der Schwesäure im Essig mittelst Rohrzucker durch einen Verdampfgsprocess, welche wir als zuverlässig constatiren, so zeigten

andererseits diese Studien, dass auch unter mancherlei Unbrauchbarem, was die letzten Jahre gebracht haben, die Witz'sche Methode der Nachweisung von Salzsäure und Schwefelsäure im Essig mittelst Methylanilinviolett alle Beachtung verdient. Methylanilinviolett wird nämlich durch verdünnte oder concentrirte Salz- und Schwefelsäure grün oder blau, mit Uebergängen von blau zu grün gefärbt. Wenn auch die von Witz, (Annales de chim. et pharm. 1874) mitgetheilten Resultate nicht alle ihre Bestätigung fanden, so wurden doch als brauchbar und zuverlässig nachstehende Resultate gewonnen:

1. Methylanilinviolett wird von gewöhnlichem Speiseessig (3—4% Essig-Säure) nicht in der Farbe geändert.

2. Ein Zusatz von $^{1}/_{5}$% Schwefelsäure oder $^{1}/_{10}$% Salzsäure zum käuflichen Essig lässt sich mit Methylanilinviolett an der entstehenden grünblauen oder blauen Färbung erkennen.

3. Stärkere Zusätze von Mineral-Säuren mit Essig färben Methylanilinviolett grün; Zusätze dagegen unter $^{1}/_{5}$ oder $^{1}/_{10}$%, wie erwähnt, verändern die Farbe des Methylanalinviolettes nicht direct, dagegen treten die Farbenänderungen ein, sobald der Essig, mit Violett versetzt, vorsichtig eingedampft wird.

4. Die Methylanilinviolettlösung wird am besten dargestellt durch Auflösen von 0,01 Gramm reinem Violett in 100 Cc. Wasser.

5. Concentrirtere Essige, sog. Essigsprit (6—10% Essigsäure) färben Methylanilin violettblau.

Der Vorschlag, auf die Eigenschaften dieses Anilinfarbstoffes hin eine volumetrische Bestimmung der freien Mineralsäuren im Essig zu gründen, der ebenfalls von Witz als entsprechend empfohlen wird, ist durch zahlreiche Versuche mit unbrauchbarem Resultate nicht empfehlenswerth.

2. Ueber Hartglasfabrikation.

Mit gleichzeitigem Berichte über Darstellung des Hartglases nach de la Bastie, Pieper, Meusel, Siemens werden Proben dieser Glassorte vorgelegt und deren Verhalten gegen das polarisirte Licht nach de Lyines und Feil erwähnt.

3. Derselbe legte instructive Krystallisationen von Ferrocyankalium, Ferricyankalium und Alaun vor und ausserdem Producte des Steinsalzlager's von Kalucz in Siebenbürgen, woran Betrachtungen über die Bedeutung der Kali-Salze in Siebenbürgen für die Kaliindustrie geknüpft werden. Endlich

4. legte derselbe der Gesellschaft die nachstehende, in seinem Laboratorium 1875 ausgeführte Arbeit vor:

Das Hesperidin, ein Beitrag zur Kenntniss der Glykoside,

von Dr. E. Hoffmann.

Einleitung.

Die Glykoside bilden eine überaus zahlreiche als zusammengesetzte Aether zu charakterisirende Gruppe chemischer Verbindungen, welche fast ausschliesslich durch den Lebensprocess der Pflanzen hervorgebracht, bei deren Stoffwechsel nicht ohne Bedeutung, in hohem Grade die Aufmerksamkeit des Chemikers beanspruchen.

Sie haben das Gemeinsame, dass beim Zerfall des Moleküls ausser Zuckerarten, weitere, fast ausnahmslos auf aromatische Verbindungen zurückführbare Zersetzungsproducte resultiren.

Indem diese Ueberführung in einfacher constituirte Körper mehr oder minder leicht durch Einwirkung verdünnter Säuren und Alkalien, durch gewisse selbst gleichzeitig mit den Glykosiden gebildete Fermente, zweifelsohne auch wieder durch den Chemismus der Pflanzenzelle selbst geschieht, scheint es erklärlich, dass eine nicht unbeträchtliche Anzahl solcher leichter zerfallender Stoffe schwer isolirbar oder nur gemengt mit Zersetzungsproducten darstellbar sich erweist, und dass noch so manche der früher als Glykoside, Gerbsäuren, Bitterstoffe, Farbstoffe etc. etc. beschriebenen Substanzen in ihrem chemischen Verhalten theils unrichtig charakterisirt, theils nur mehr als Gemenge aufzufassen sind, wie dieses neuerdings für die Beziehungen der Digallussäure zur Galläpfelgerbsäure, eines gewissermassen typischen Repräsentanten sogenannter Gerbstoffe entscheidend nachgewiesen wurde. —

In der Absicht gleichfalls einen Beitrag zur weiteren Erforschung des sich in dieser Beziehung im Laufe der Jahre in reicher Fülle angesammelten und einer endlichen Erledigung harrenden Materiales bieten zu können, unterzog ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Hilger einen Bestandtheil der Hesperideen, das Hesperidin, auf dessen Vorkommen und mögliche physiologische Bedeutung in dieser Familie in neuester Zeit durch Pfeffer die Aufmerksamkeit gelenkt wurde, einer

eingehenderen Untersuchung, deren Resultate ich zur Mittheilung bringe.

Eine etwas ausführliche Zusammenstellung der seither über das Hesperidin vorliegenden Literatur, welche ich vorausschicke, schien mir geboten, da solche zur endgiltigen Erledigung der sich vorfindenden Widersprüche geeignet erschien. —

Das Hesperidin wurde um's Jahr 1828 fast gleichzeitig von Brandes[1]) und Lebreton[2]) bei Untersuchung unreifer Früchte der Orangen aufgefunden.

Lebreton hat dasselbe einer genaueren Prüfung unterzogen und beschrieben.

Es ist nach seinen Angaben in dem mittleren, markigen Theile der Früchte enthalten und kann durch Extraction derselben mit Wasser, Eindampfen des geklärten Saftes und Neutralisation mittelst Kalkwasser, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Zusatz von Essig dargestellt werden.

Das Hesperidin schied sich hiebei bei längerem Stehen als weisses Pulver, später in warzenförmigen Kryställchen aus.

In dieser Weise erhalten ist dasselbe nach Lebreton in etwa 500 Th. kochenden Wassers, leichter in Alkohol, Essigsäure, Alkalien — nicht in Aether, Fetten und ätherischen Oelen löslich, von neutraler Reaction.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird es roth gefärbt.

In seiner wässrigen Lösung bringt essigsaures Blei keine Fällung hervor; Eisenoxydsalze dagegen färben solche rothbraun.

Sein bitterer Geschmack wird von anhängendem Extractivstoffe herrührend bezeichnet.

Lebreton fand Hesperidin in Pomeranzen, Citronen, Limonen. —

Bald darauf machte Widnmann[3]) auf einen Stoff aufmerksam, den er gleichfalls aus unreifen Orangen durch Maceration mit Alkohol erhalten hatte und für Hesperidin erklärt, jedoch von ganz abweichendem Verhalten: schon in 100 Th. kochendem Wassers löslich, von entschieden sauerer Reaction und in nicht unbedeutenden vierseitigen Prismen krystallisirend. Oxalsaures Ammon trübte die wässrige Lösung.

---

1) Archiv d. Apoth.-Ver. Bd. XXVII. I. R. S. 137.

2) Repert. f. Pharmac. Bd. XXXI. S. 261. Journal de Pharmac. July 1828.

3) Repert. f. Pharm. 1829. Bd. XXXII. S. 207.

Widnmann gibt selbst zu, dass er mit der in nur geringer Menge erhaltenen Substanz unvollständige Versuche habe anstellen können: doch scheint mit obigem Verhalten schon ersichtlich, dass eine Identität dieses vermeintlichen Hesperidins mit dem von Lebreton nicht denkbar ist.

Später wohl könnte Widnmann, wie wir durch Jonas[4]) erfahren, nach einer zweiten Darstellungsweise das Hesperidin Lebreton's erhalten haben — die in der Literatur sich findenden Angaben über das Hesperidin Widnmann's beziehen sich jedoch nur auf den oben beschriebenen Körper.

Auch hier hat mindestens ein unreines Gemenge vorgelegen.

Richtiger beschreibt Jonas[6]) das Hesperidin.

Er erhielt es nach der später, wie bereits erwähnt, von Widnmann angegebenen Methode „durch $^1/_2$ — $^3/_4$jährige Maceration der unreifen Pomeranzen mit sauerem Landwein“ als weisses, aus nadelförmigen Kryställchen bestehendes, geschmackloses Pulver und stellte durch das angeführte Verhalten desselben zu Reagentien seine Identität mit dem Hesperidin Lebreton's ausser Zweifel.

Jonas erwähnt ferner die Veränderungen, welche Hesperidin durch ätzende Alkalien erleidet, — die hiebei auftretenden Färbungen.

In Berzelius' Jahresbericht[7]) finden wir hieran die Bemerkung geknüpft, dass die Farbe reifer Orangen vielleicht Folge einer Metamorphose des Hesperidins in einen gelben Farbstoff sein könnte, — welche Anschauung durch spätere Untersuchung hinreichend widerlegt sein dürfte. —

Zunächst nun glaubte Riker[8]) in einem aus dem Bodensatze des Bergamottöles enthaltenen, krystallisirten Körper Hesperidin zu erkennen.

Ohme[9]) dagegen erklärte das vermeintliche Hesperidin Riker's für identisch mit dem bereits von ihm selbst beschrie-

---

4) Archiv d. Pharmac. 1843. Bd. XXVII. S. 186.
5) Repert. f. Pharmac. 1835. (I.) Bd. LII. S. 215.
6) Archiv d. Pharmac. 1847. (2.) Bd. XXVII. S. 186.
7) Berzelius, Jahresb. XXII. Jahrg. II. III. S. 451.
8) Jabresb. f. pr. Pharmac. XIV. S. 327.
9) Archiv d. Pharm. (2.) LIII. S. 287.

benen Stearopten des Bergamottöles — dem Bergapten und hält nun seinerseits dafür, dass das, was in Berzelius' Lehrbuch unter Hesperidin abgehandelt wird, nur ein Stearopten des Orangenschalenöles sei und schlägt für dieses aus Analogie den Namen Aurantiapten vor. —

Von dieser Zeit begegnen wir dem Hesperidin erst wieder gelegentlich eines von de Vry [10]) aus dem Destillationsrückstande der Blüthen von Citrus decumana auf Java gewonnenen Körpers, welcher gleichfalls als Hesperidin bezeichnet wurde.

Eine Probe davon erhielt Wiggers und dieser beschreibt dieses Hesperidin als aus blassgelblichen Häufchen von feinen, seidenglänzenden Prismen bestehend, die ganz den bitteren Geschmack der Pomeranzen besitzen.

Wiggers fügt bei, dass hievon eine grössere Parthie an Will zur Untersuchung übermittelt wurde.

Bei dieser Gelegenheit sucht Wiggers zugleich die herrschende Verwirrung über Hesperidin aufzuklären — kommt jedoch zu dem Schlusse, dass das Bergapten (Ohme-Riker's) schon übereinstimmen könne mit dem Hesperidin Lebreton's.— Nach seinen Versuchen erwies sich Bergapten gleichfalls geruch- und geschmacklos wie jenes. Das bitterschmeckende sogenannte Hesperidin de Vry's aber möge der bis jetzt noch nicht isolirte Bitterstoff der Orangen des Aurantiin Brandes [11]) oder vielleicht des von Bernay's aus dem Samen von Citrus medic. Limon. dargestellte Limonin sein.

Ueber dieses Hesperidin de Vry's bekommen wir leider nur durch eine kurze Notiz Dehns [12]) insoferne Aufschluss, als derselbe angiebt, dass dasselbe als ein Glykosid zu betrachten wäre, indem es sich leicht in einen krystallisationsfähigen Spaltungskörper, der jedoch nicht weiter untersucht wurde und in eine mannitähnliche Zuckerart, welche Dehn als Hesperidinzucker beschreibt, spalten lasse.

Weder Angaben über das Hesperidin selbst, noch über etwaige Reingewinnungsversuche liegen vor — obgleich das Hesperidin de Vry's als bitterschmeckender Körper doch

---

10) Jahresber. f. Pharmacogn. Jahrg. 1866. S. 132.
11) Archiv d. Apoth.-Ver. Bd. XXVII. (I.) S. 137,
12) Zeitschrift d. Ver. f. Rübenz. Ind. 1865. Bd. XV. S. 564; auch Zeitschrift f. Chem. 1866. S. 103.

unmöglich als reines Hesperidin Lebreton-Jonas' sich erweisen konnte. —

Anzuführen wäre hier noch, dass Blas[13]) einige Jahre später in einem gleichfalls von de Vry aus den Blüthen einer Hesperidee dargestellten Stoff ein Glykosid erkannte und dieses Murrayin benannte.

Den sog. Hesperidinzucker erhielt Dehn durch Neutralisation der bei der Spaltung durch Schwefelsäure resultirenden zuckerhaltigen Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum, Eindampfen und Krystallisation aus Alkohol oder einer Mischung von Alkohol und Aether.

Dehn charakterisirt diese Zuckerart als nicht gährungsfähig, von der Zusammensetzung des Mannits, dextrogyr, alkalische Kupferlösung unvollständig, erst nach längerem Kochen mit Kalilauge reducirend, und bei Behandlung mit Salpetersäure eine Nitroverbindung, jedoch keine Oxalsäure bildend. —

Dehn glaubt ferner aus dem mehrmals beobachteten Geruche nach Neroliöl, den die neutralisirten zuckerhaltigen Lösungen beim Abdampfen annehmen, ferner aus dem Umstande, dass die Blüthen von Citrus aurantium viel ätherisches Oel und wenig Hesperidin — die Blüthen von Citrus decumana dagegen viel Hesperidin und wenig ätherisches Oel enthielten, folgern zu dürfen, dass zwischen dem Hesperidinzucker und dem ätherischen Oele der Blüthen ein naher genetischer Zusammenhang, etwa wie der eines Alkohols zum Aldehyde statthaben möge! —

In neuester Zeit wurde das Hesperidin von Sachs[14]) in Form von Sphaerokrystallen in den Apfelsinen aufgefunden und von Pfeffer[15]) einer etwas eingehenderen Untersuchung, allerdings mehr die pflanzen-physiologischen Beziehungen berücksichtigend, unterzogen.

Nach Pfeffer bilden sich in reifen und unreifen Apfelsinen beim Liegen in Alkohol oder Glycerin inulinähnliche Sphaerokrystalle, leicht löslich in Alkalien, fast unlöslich in Säuren und kochendem Wasser.

---

13) Zeitschr. f. Chemie 1869. S. 316.
14) Sachs, Lehrbuch d. Bot. 1874. S. 65.
15) Botan. Ztg. 1874. §. 481—524.

Auf Grund dieser Erfahrung versucht Pfeffer eine zweckmässige Darstellungsmethode dieses Körpers, welchen er möglicherweise für das von Lebreton beschriebene Hesperidin hält und so benennt.

Es wurden hiernach frische, unreife, zerquetschte Apfelsinen mit einer Mischung von Alkohol und Wasser unter Zusatz von Kaliumhydroxyd bis zur alkalischen Reaction wiederholt ausgezogen und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt; das ausgeschiedene unreine Hesperidin wurde durch wiederholtes Auflösen in theils wässriger, theils alkoholisch alkalischer Flüssigkeit und jeweiliges Fällen einem Reinigungsprocesse unterworfen.

Pfeffer beschreibt sodann dieses Hesperidin als einen stickstofffreien Körper, über dessen chemische Natur ihm aber weder Elementaranalyse, noch Spaltungsversuche, welche vorerst zu negativem Resultate führten, Aufschluss geben konnten.

Weder alkalische Kupferlösung, noch ammoniakalische Silberlösung wurden durch dasselbe reducirt. —

In weiterer Ausführung spricht Pfeffer die Ansicht auf Grund des Verhaltens gegen Reagentien aus, dass dieses Hesperidin und jenes von Lebreton übereinstimme, ebenso mit dem, welches Jonas in Händen gehabt habe — nicht aber was Widnmann, Riker, Landerer mit Hesperidin bezeichneten.

Auch das Hesperidin de Vry's, woraus Dehn seinen mannitähnlichen Zucker gewann, könnte nicht mit dem Hesperidin Lebreton's zusammenfallen.

Pfeffer wies Hesperidin in fast allen Theilen und Blattorganen der Apfelsinen nach, in grösster Menge in den noch unreifen Früchten; ebenso in Citronen — dagegen fand er weder in den Früchten von Citrus decumana und Bigaradia des Marburger Gartens, noch in den von Citrus vulgaris Risso aus verschiedenen botanischen Gärten entnommen, Hesperidin und folgert daraus, dass dasselbe kein der ganzen Familie der Hesperideen constant zukommender Körper sei. —

Es schliesst sich hier noch eine kurze Notiz Rochleder's[16] an, wonach derselbe schon vor Veröffentlichung der Arbei Pfeffer's bei der Untersuchung des Hesperidins zwei Körpe

---

16) Chem. Centralbl. 1874. S. 462.

gefunden haben will; irgend Weiteres hierüber ist nicht bekannt geworden. —

Endlich wäre auf eine in den letzten Jahren in der chemischen Literatur[17]) mehrfach geschehene, irrthümliche Bezeichnung eines von Wright beschriebenen Kohlenwasserstoffes des Orangenschalenöles nochmals aufmerksam zu machen, der stets mit Hesperidin bezeichnet wird, gegen welche zwar Wiggers sofort protestirt, jedoch nicht mit vollem Erfolg (vgl. Jahresb. d. Chem. 1873. S. 148).

Ein kurzer Rückblick auf die seither abgehandelten Literaturangaben lässt eine Uebereinstimmung des Hesperidins von Lebreton, Jonas und Pfeffer zweifellos erkennen, gibt jedoch keinerlei Aufschluss über die chemische Natur derselben. — Was Widnmann, Landerer als Hesperidin annahmen, muss auf nicht hieher gehörige Stoffe oder auf Gemenge bezogen werden; dagegen schien es nach Wiggers wahrscheinlich, dass das Bergapten (Ohme-Riker) identisch mit dem Hesperidin Lebreton's sein möge.

Was das Hesperidin de Vry's anlangt, so geht uns vorerst jeder weitere Anhaltspunkt zur Feststellung dessen Identität ab; wir wissen nur aus den Angaben von Wiggers, dass es eine bitter schmeckende Substanz und aus der Arbeit Dehn's, dass es leicht spaltungsfähig in einem krystallinischen nicht weiter untersuchten Spaltungskörper und den mit Mannit isomeren sogenannten Hesperidenzucker sei.

Hiemit stehen die Angaben Pfeffer's über Hesperidin nicht in Uebereinstimmung. —

Am Schlusse meiner Versuchsreihe, welche ich hier anschliesse, werde ich durch die gewonnenen Resultate die noch nicht zu lösenden Widersprüche zu klären versuchen.

---

17) Berich. d. d. Chem. Gesellschaft 1871. S. 148. Jahresber. f. Pharmacognos. 1871. S. 389.

I.

Darstellung und Eigenschaften des Hesperidins.

Nach den Angaben Pfeffer's[1]) bieten unreife, noch wenig entwickelte Apfelsinen das beste Material zur Darstellung des Hesperidins, aber auch aus den reifen Früchten des Handels könnte Hesperidin erhalten werden, wenn auch geringere Ausbeute versprechend. —

Es würde von mir zuerst die Darstellung aus den reifen Apfelsinen versucht, nach der von Pfeffer benutzten Methode.

Aber weder aus dem äussersten Theile der Schalen, noch dem gepressten Safte, welche getrennt verarbeitet wurden, liess sich die geringste Menge vnn Hesperidin gewinnen. (In beiden Fällen verhinderte die Masse vorhandener Extractivstoffe die Ausscheidung des unbeträchtlichen, darin enthaltenen Antheils).

Der alkoholisch-alkalische Auszug des weissen parenchymatösen Theiles der Früchte dagegen schied nach Uebersättigen mit Säure nach einiger Zeit Hesperidin aus, welches ich nach mehrmaligem Umarbeiten durch wiederholtes Auflösen und Fällen rein erhielt.

Die Ausbeute war aber sehr gering — aus ca. 100 Stück in Arbeit genommener Apselsinen resultirten nur wenige Gramme reinen Hesperidins.

Beim Umsehen nach einer ergiebigeren Darstellungsmethode, da frische, unreife Früchte, wie Pfeffer solche verwandte, nicht zur Verfügung standen, ergab mir ein kleiner Versuch mit den getrockneten, im Handel leicht zu erlangenden unreifen, sog. bitteren Orangenfrüchte (Fructus aurantii immaturi) sehr günstige Ausbeute.

Dieselben wurden gröblich gepulvert, zuerst mit kaltem Wasser zur Entfernung des vielen Extractivstoffes erschöpft, hierauf mit einem Gemische aus gleichen Theilen Wassers und Alkohol, dem etwa 1 % Kaliumhydroxyd zugefügt war, ausgezogen. Beim Uebersättigen mit Salzsäure schied sich das Hesperidin sofort in reichlicher Menge aus.

Nach den Angaben von Pfeffer gereinigt, zeigte dieses so dargestellte Hesperidin völlige Uebereinstimmung

---

1) Bot. Ztg. 1874. S. 481—524.

mit jenem aus reifen Apfelsinen erhaltenen, auch durch die später zu beschreibenden Zersetzungsproducte.

Die gänzliche Reindarstellung des Hesperidins schien eine ziemlich mühsame und mit Verlust an Material verknüpfte Arbeit zu sein.

In Wasser und Weingeist fast unlöslich, und desshalb in praktischer Weise nicht umkrystallisationsfähig, hat Hesperidin die Eigenschaft, aus alkalischen Lösungen durch Säure gefällt, in mehr oder minder dichten Sphaerokrystallen sich auszuscheiden und beträchtliche Mengen Mutterlauge einzuschliessen, worunter besonders dessen bei Einwirkung von Alkalien entstehende Zersetzungsproducte, durch welche es sogar bis in's Hochrothe gefärbt erscheinen kann.

Eine Methode, welche am schnellsten zum Ziele führte und den geringsten Verlust erfordert, fand ich in dessen Verhalten, aus *alkalisch-wässriger* Lösung durch Alkohol gefällt zu werden und hiebei, ohne dass eine Filtration erforderlich ist, fast sämmtliche zunächst in Betracht kommende Verunreinigungen mit den ersten Antheilen zu Boden zu reissen.

Wird nämlich rohes Hesperidin in der Kälte in mässig concentrirter Kalilauge (ca. 5 — 6 $^0/_0$) aufgelöst und Alkohol hinzugefügt, so scheidet sich sofort am Boden des Gefässes eine schwarzbraune, zähe Masse ab. — Durch Abgiessen und erneuten Alkoholzusatz wurde die überstehende Hesperidinlösung bald licht von Farbe und jetzt mit Säure übersättigt krystallisirt fast reines Hesperidin heraus. —

Blendend weiss erhielt ich Hesperidin nur durch Auskochen unter *Essigsäurezusatz*, wodurch die Sphaerokrystalle und Nadelaggregate zerfallen und die gelbgefärbten Zersetzungsproducte in Lösung gehen. Versuche, das Hesperidin aus Wasser und Alkohol umzukrystallisiren, erforderten enorme Quantitäten von Lösungsmitteln, wobei Staub etc. kaum auszuschliessen ist.

Die Ausbeute aus *verschiedenen* Sorten der unreifen, rockneten Orangenfrüchte des Handels betrug etwa 5—8 pCt. rohen Hesperidin: da jedoch beim Einsammeln die gerade fallenden Früchte von einer Reihe Varietäten der Orange hiezu sammelt werden mögen, wird die Ausbeute keineswegs cont sein, wie aus den Versuchen von *Pfeffer* hervorgehen fte. —

Was die Eigenschaften des Hesperidins und dessen Verhalten zu Reagentien betrifft, so sind diese mit Berichtigung früherer Angaben, welche theilweise auf unreines Material sich bezogen, wie folgt, festzustellen:

Das Hesperidin krystallisirt aus völlig farblosen, wässrigen, alkoholischen Lösungen, aus Essigsäure, verdünnten Säuren in feinsten, weissen mikroskopischen Nadeln.

Aus concentrirten wässrig-alkalischen Lösungen wird Hesperidin in inulinähnlichen Sphärokrystallen beim Uebersättigen mit Säuren ausgeschieden und bildet sodann ein gelbliches, wie Stärkmehl sich anzufühlendes Pulver. —

Aus alkoholisch-alkalischen Lösungen krystallisirt Hesperidin nach Abstumpfung der Säure theils in Nadeln, Nadelaggregaten, theils in Sphärokrystallen heraus — immer aber mit deutlicher Differenzirung der Nadeln und ist nun von äusserst voluminöser Beschaffenheit.

In kaltem Wasser ist Hesperidin fast unlöslich; selbst von kochendem bedarf es etwa 5,000 Theile.

Alkohol nimmt etwas mehr auf; am meisten heisse Essigsäure.

Aether, Benzol, fette oder ätherische Oele lösen Hesperidin nicht auf.

Das Hesperidin krystallisirt wasserfrei; schmilzt erst bei ca. 240^0 unter beginnender Färbung und Zersetzung.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt Hesperidin unter Rothfärbung; gleichfalls zersetzend wirkt concentrirte Salzsäure beim Erwärmen unter Bildung eines im Alkohol, Aether sehr leicht löslichen Zersetzungsproductes und Glykose.

Durch Salpetersäure resultiren gelbgefärbte Substitutionsproducte — zuletzt Oxalsäure.

Verdünnte Säuren wirken bei stundenlangem Kochen nicht merklich auf Hesperidin ein.

Reine Alkalien nehmen Hesperidin in der Kälte zu anfangs farblosen, rasch sich gelb bis orangefärbenden Lösungen auf, welche einen eigenartigen, zuletzt an Zimmt und Benzo erinnernden Geruch annehmen.

Aus ammoniakalischer Lösung scheidet sich bein Verdampfen ein Theil des Hesperidins unzersetzt in Nadeln aus

Baryt, Kalkhydrat, kohlensaure Alkalien, selbs basisch-essigsaures Blei wirken mehr oder minder lösen unter Gelbfärbung und Zersetzung.

Alkohol scheidet aus concentrirten wässrig-alkalischen Lösungen vollständig das Hesperidin als harzartige bis körnige Masse aus von ungleicher Zersetzung: je nach Gegenwart von eingeschlossenem Alkali wird der Niederschlag später von Wasser wieder aufgenommen, oder er wandelt sich oft plötzlich hiebei in inulinähnliche Sphärokrystalle von Hesperidin um.

Das Hesperidin ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben geschmack- und geruchlos. —

In wässrigen Lösungen bringt weder essigsaures Blei, noch salpetersaures Silber Fällung hervor.

Eisenoxydsalze färben solche allmählich leicht rothbraun; ich muss es jedoch unentschieden lassen, ob diese Färbung nicht von minimalen Mengen vorhandener oder sich bildender Spaltungskörper (siehe später) herrührt.

Hesperidin, mit concentrirter Eisenchloridlösung erwärmt, färbt sich schwarz.

Alkalische Kupferoxydlösung wird beim Kochen sofort nicht reducirt. —

Zur Erkennung und Nachweisung des Hesperidins können ausser dessen Verhalten zu Lösungsmitteln und charakteristischer Krystallform noch folgende zwei Reactionen dienen, wovon ich erstere mit minimalen Mengen versuchte, und solche sehr deutlich noch zum Vorschein kommt:

1) Wird Hesperidin mit einigen Tropfen verdünnter Kalilauge in einer kleinen Porzellanschale bis fast zur Trockne verdampft, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und nur über der Flamme unter beständiger Bewegung weiter erwärmt, so treten prachtvolle Farbennüançen von Roth zu Violett auf.

2) Hesperidin (0,1—2 Gr.) mit der 10fachen Menge concentrirter Kalilauge zur Trockne verdampft und bis zum beginnenden Schmelzen und Entfärben erhitzt, gibt nach Neutralisation durch Säure und Hinzufügen eines Tropfens sehr verdünnter Eisenchloridlösung entweder sofort eine grüne, oder nach Zusatz n Sodalösung eine durch Grün, blau, Violett in Roth überhende für Protocatechusäure charakteristische Färbung. Am iönsten zeigte sich mir diese Reaction, wenn ich solche auf em Uhrglase auf weisser Unterlage ausführte; sie tritt jedoch, ich mich überzeugte, auch bei anderen Glykosiden und Subnzen ein, welche Protokatechusäure als Endproducte der Ein-kung von Kaliumhydroxyd bilden. —

II.

Elementar-Zusammensetzung des Hesperidins.

Bis jetzt liegen nur von **Pfeffer** zwei Bestimmungen des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes des Hesperidins vor; dieselben ergaben für bei 130° getrocknetes Hesperidin:

1) C = 55,70 pCt. H = 5,98 pCt.
2) C = 55,63 „ H = 5,90 „

Pfeffer hielt jedoch, da ihm jeder weitere Anhaltspunkt zur Feststellung dessen Moleculargrösse abging, die hierauf einigermassen passende empirische Formel $C_{25}H_{30}O_{13}$ für kaum zutreffend. —

Wie schon oben bei der Darstellungsmethode erwähnt wurde, ist die Gewinnung eines völlig reinen Hesperidins mit einigen Schwierigkeiten verbunden; es wurde daher dem von mir zu Verbrennungen benützten Materiale besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Von einer Krystallisation aus Alkohol oder Wasser sah ich aus bereits angeführtem Grunde ab. —

Am reinsten, blendend weiss von Farbe, ohne jede Asche zu hinterlassen verbrennend und unter dem Mikroskope aus völlig gleichen Nadeln bestehend, schien mir das aus verdünnten Lösungen gefällte, mittelst Essigsäure ausgekochte Hesperidin zu sein.

Um jedoch eine mögliche Veränderung hiebei controliren zu können, benutzte ich ebenfalls reinstes, mit Alkohol und Wasser ausgekochtes Hesperidin zur Elementaranalyse und erhielt nahezu gleiche Resultate.

Zum Austrocknen wandte ich eine etwas höhere Temperatur wie **Pfeffer** 150° an; die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ausgeführt:

1) Mittelst Essigsäure behandeltes Hesperidin ergab:

	CO_2	C.	H_2O	H.
a) 0,1235 gr. Substanz	= 0,2560	= 56.53 pCt.	0,0641	= 5,77 p[illegible]
b) 0,1060 „ „	= 0,2190	= 56.34 „	0,0544	= 5.70

2) Mit Alkohol behandeltes:

	CO_2	C.	H_2O	H.
a) 0,1219 gr. Substanz	= 0,2520	= 56.38 pCt.	0,0631	= 5.75 p[illegible]
b) 0,1392 „ „	= 0,2881	= 56.45 „	0,0729	= 5.77 [illegible]

Auch aus sehr verdünnten wässrig-alkalischen Lösungen gefälltes inulinähnliches Hesperidin zeigte nahezu gleiche Zusammensetzung: C = 56.2 H = 5.7.

Es hinterliess dieses geringe nicht wägbare Aschenbestandtheile.

Die procentische Zusammensetzung des Hesperidins dürfte sonach durch:

C = 56.45
H = 5.75
O = 37.80
100.00

ausgedrückt sein', womit die von Pfeffer gefundenen Zahlen ziemlich nahe kommen.

III.

Einwirkung von Fermenten und Säuren.

Pfeffer's Versuche, Hesperidin durch Einwirkung von Säuren zu zerlegen, blieben resultatlos.

Auch mir gelang es zuerst weder durch Fermente — Hefe und Emulsin — längere Zeit damit in Berührung gelassen, noch durch tagelanges Kochen mit verdünnten Säuren irgend eine Einwirkung auf Hesperidin zu erzielen. Als dasselbe jedoch in zugeschmolzenen Röhren mehrere Tage lang mit 1% Schwefelsäure bei 115° digerirt wurde, verschwand allmählich das Hesperidin und es traten z. Th. grosse, sehr schön ausgebildete Krystalle an dessen Stelle. Die überstehende Flüssigkeit reducirte nun sofort alkalische Kupferlösung.

Es unterlag somit keinem Zweifel, dass das Hesperidin spaltbar und als Glykosid zu betrachten sei. —

Die Nachweisung und Reindarstellung des gebildeten Zuckers geschah durch Neutralisation der vom Spaltungskörper abfiltrirten Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum, Eindampfen zur Trockne unter Zusatz von Thierkohle, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser zur völligen Trennung des darin noch enthaltenen Spaltungskörpers und abermaliges Verdampfen.

Ich erhielt so eine nur leicht gelblich gefärbte, syrupähnliche, süssschmeckende, nicht krystallisirende Masse, welche in ihrem chemischen Verhalten völlig mit Glykose übereinstimmte.

Die wässrige Lösung reducirte alkalische Kupferoxydlösung, ebenfalls Wismuthoxydhydrat unter Schwarzfärbung bei Zusatz von Sodalösung.

Sie drehte die Polarisationsebene nach rechts — mit Hefe in Berührung gebracht trat bei 25—30° in kürzester Zeit sehr starke Kohlensäureentwicklung ein.

Mit Salpetersäure oxydirt bildete sich reichlich Oxalsäure. —

Versuche nach den Angaben Dehn's durch Lösen in Alkohol einen krystallisirten Zucker zu erhalten, blieben erfolglos. —

IV.

Spaltungskörper des Hesperidins.

Die Reindarstellung des einmal in krystallisirtem Zustande erhaltenen Spaltungskörpers bot mir keine Schwierigkeit.

Wurde jedoch bei wiederholten Versuchen höhere Temperatur als angegeben angewandt, so schmolzen oft plötzlich die zum Theil schon gebildeten Krystalle des Spaltungskörpers zu einer harzartigen, amorphen Masse zusammen, und diese hatte die Fähigkeit verloren zu krystallisiren. Selbst aus einem Gemenge von krystallisirten und amorphen Spaltungskörpern gelang es trotz aller Mühe kaum mehr ersteren zu isoliren. Ob hier ein analoges Verhalten wie beim Saliretin, oder wie Tiemann für den Spaltungskörper des Coniferins[1]) durch Säure annimmt durch Uebergang in eine polymere Modification statt hat, muss vorerst dahin gestellt bleiben.

Zur Trennung vom unzersetzten Hesperidin wurde der in krystallinischem Zustande erhaltene Spaltungskörper in geringen Mengen heissen Alkohols aufgelöst, filtrirt und zum Filtrate so viel heisses Wasser zugefügt, bis eine beginnende Trübung durch Ausscheidung feiner, glänzender Krystalle eintrat. Bei langsamen Erkalten krystallisirte der Spaltungskörper in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei schwacher Vergrösserung rhombische, wetzsteinartige, rectanguläre Formen zeigen, heraus, anfangs fast farblos, beim Trocknen eine gelbliche Farbe annehmend. Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung scheint derselbe leicht in grösseren Krystallen darstellbar zu sein.

---

1) Jahresber. d. d. Chem. Gesell. 1874 S. 613.

Anhängenden amorphen Spaltungskörper entfernte ich am besten durch Abwaschen mit Alkohol, worin dieser sich rascher auflöste.

Der krystallisirte Spaltungskörper des Hesperidins schmilzt bei 220° zu einer fast farblosen Flüssigkeit, sublimirt jedoch nicht unzersetzt, hiebei einen eigenen aromatischen Geruch annehmend. —

In kaltem Wasser fast unlöslich, etwas reichlicher in heissem, wird derselbe von Alkohol sehr leicht aufgenommen — gleichfalls von Aether und Benzol, aus Alkohol durch Wasser in glänzenden Nadeln fällbar.

Seine Lösungen reagiren neutral, schmecken aber selbst bei grosser Verdünnung intensiv süss.

Bleiacetat erzeugt darin weisse Fällung;

Alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung werden nicht reducirt.

Verdünnte Alkalien nehmen den Spaltungskörper leicht auf, Säuren fällen denselben in amorphem Zustande, jedoch aus Alkohol wieder unverändert krystallisirend.

Concentrirte Alkalien wirken rasch zersetzend unter intensiver Gelbfärbung, beim Schmelzen unter Bildung von Protocatechusäure.

Ziemlich analoges Verhalten zeigte der amorphe Spaltungskörper. —

Die Zusammensetzung des krystallisirten bei 115° getrockneten Spaltungskörpers ergibt sich aus den Resultaten der Elementaranalyse, wie folgt:

	CO_2	C.	H_2O	H.
1) 0,1504 gr. Substanz	= 0,3605 gr.	= 65 36 pCt.	0,0678 gr.	= 5.01 pCt.
2) 0,0904 „ „	= 0,2160 „	= 65.16 „	0,0392 „	= 4.81 „

Im Mittel demnach:

$$\begin{aligned} C &= 65.2 \\ H &= 4.9 \\ O &= 29.9 \\ \hline & \ 100.0 \end{aligned}$$

Auch für die harzartigen Theile des Spaltungskörpers, durch wiederholtes Fällen gereinigt, fand ich in zwei ausgeführten Verbrennungen annähernd gleiche procentische Zusammensetzung, doch konnte derselbe nicht als völlig reiner, homogener Körper betrachtet werden.

Bei der Schwierigkeit der Zerlegung des Hesperidins durch Säure und Erzielung eines durchaus homogenen Spaltungsproductes neben Glykose, da ein Theil desselben bei längerer Einwirkung der Säure sich immer in die amorphe Modification umwandelt und unzersetztes Hesperidin einschliesst, war anzunehmen, dass eine quantitative Bestimmung beider nur annähernd übereinstimmende Resultate geben möchte. Ich erhielt jedoch für die sich von Hesperidin abspaltende Zuckermenge völlig befriedigende und zur Berechnung der Moleculargrösse hinreichend scharfe Zahlen.

Es wurde hiebei in der Weise verfahren, dass je 0,5—6 gr. Hesperidin mit 40—50 Cub.Ctm. einprocentiger Schwefelsäure bis zur möglichst vollständigen Zersetzung digerirt wurde.

Aus dem durch Filtration getrennten Spaltungsproducte nebst unzersetztem, eingeschlossenem Hesperidin ward durch Auflösen in Alkohol letzteres abgeschieden und in Abrechnung gebracht.

Aus dem zuckerhaltigen Filtrate entfernte ich gleichfalls durch Schütteln mit Aether die letzten Spuren vom Spaltungskörper und verwandte die hiebei völlig farblos gewordene Flüssigkeit nach Verjagen des Aethers direct zur Titration mit alkalischer Kupferlösung.

Die Endresultate der einzelnen Zuckerbestimmungen waren so scharf, wie bei Anwendung reiner Glykoselösung und nahezu übereinstimmend mit Wägungsversuchen. —

Die gefundene Menge an Glykose betrug in drei in dieser Weise ausgeführten Bestimmungen zwischen 47 und 48 Theile aus 100 Theilen zersetzten Hesperidins. —

Weniger übereinstimmend fand ich die Menge des bei 100° getrockneten Spaltungsproductes, sie schwankte zwischen 52 und 54 Theilen.

Mit Zugrundelegung dieser Werthe und der procentischen Zusammensetzung des Hesperidins muss zunächst ein Atomcomplex von

$$C_{18}\ H_{21}\ O_9$$

als dessen Moleculargewichte entsprechend angenommen werden.

Diese Formel verlangt:

Berechnet			Gefunden
C_{18}	= 216	= 56.69	C = 56.46
H_{21}	= 21	= 5.52	H = 5.75
O_9	= 144	= 37.79	
	281	100.00	

Unter der Voraussetzung, dass bei der Spaltung des Hesperidins 1 Molecül H_2O aufgenommen wird, nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{21}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{11}O_4$$

müsste resultiren aus 100 Theilen Hesperidin nahezu

47,3 Th. Glykose und
57,5 „ eines Spaltungsproductes.

Die von mir gefundene Menge beträgt dagegen:

47.5 Th. Glykose
53.0 „ Spaltungskörper

wovon jedoch ein Theil als harzartige Modification mitgewogen wurde. Der zu geringe Antheil des Spaltungskörpers dürfte theilweise aus dem kaum zu vermeidenden Verlust erklärbar sein, den die Ausscheidung des unzersetzten Hesperidins, wie die Entfernung der Schwefelsäure mit sich bringen musste.

Die gebildete Glykose dagegen stimmt nahezu mit der berechneten Menge überein und muss zunächst als massgebend betrachtet werden. —

Die oben für den Spaltungsprocess des Hesperidins acceptirte Gleichung lässt folgern, dass bei Abwesenheit weiterer Zersetzungsproducte ein Spaltungskörper mit der Formel

$$C_{12}H_{11}O_4$$

unter Aufnahme von 1 Molecül Wasser resultiren würde.

In der That stimmt auch die procentische Zusammensetzung des krystallisirten Spaltungskörpers nach den angeführten Verbrennungen ziemlich annähernd mit der für diese Formel berechneten überein und zwar:

Berechnet			Gefunden
C_{12}	= 144	= 65.75	C = 65.2
H_{11}	= 11	= 5.02	H = 4.9
O_4	= 64	= 29.23	
	219	100.00	

Die Aufstellung einer Molecular-Formel für den Spaltungskörper des Hesperidins wird mir erst dann möglich sein, wenn die Arbeiten über die weiteren Spaltungsproducte (siehe folgendes Kapitel) vollendet sein werden, und wenn dessen Verhalten beim Trocknen, eventuelle Veränderung bei höherer Temperatur genauer untersucht sein wird. Auch die Beziehungen des in amorphen Zustand übergegangenen Spaltungskörpers sind hieher zu rechnen. —

Ein weiteres neben Glykose, dem krystallisirten und amorphen Spaltungskörper auftretendes Zersetzungsproduct der

Einwirkung von Säure auf Hesperidin war mir nicht möglich nachzuweisen. —

V.

Einwirkung von Alkalien auf Hesperidin und dessen Spaltungskörper.

Sehr interessant gestaltete sich die Einwirkung von Alkalien auf Hesperidin.

So widerstandsfähig dieses sich gegen Säuren verhält, so leicht wird es von Alkalien zerlegt, von Kaliumhydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Auftreten eines flüchtigen, zuerst an Cumarin, später an Zimmtaldehyd und Benzoesäure erinnernden Zersetzungsproductes; zugleich bleibt eine an Kalium gebundene, wohl charakterisirte Säure, der aromatischen Reihe angehörend und durch schmelzendes Kali leicht in Protocatechusäure überführbar, zurück. Aehnliches Verhalten zeigte mir der durch Säure abgeschiedene Spaltungskörper des Hesperidins.

Es lässt sich daraus folgern, dass der im Hesperidin an Glykose gebundene Atomcomplex bei der Einwirkung von Alkalien sofort weitere Zerlegung erleiden und wohl einer leicht zerfallenden, zusammengesetzten Aetherart oder Aldehydgruppe angehören mag. —

Trotzdem ich gerade nicht unbeträchtliche Mengen Hesperidin zur Isolirung der erwähnten Zersetzungsproducte des Hesperidins anwandte, gelang es mir bis jetzt nicht, solche in einigermassen beträchtlichen Quantitäten und zum Nachweise ihres chemischen Verhaltens und Zusammensetzung nöthigen Reinheit darzustellen und ich führe deshalb nur kurz den seither eingeschlagenen Weg an. —

20—30 gr. Hesperidin wurden mit der dreifachen Menge Kaliumhydroxyd, nebst zum Lösen erforderlichen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage in Berührung gelassen; eine gleiche Quantität bei 30—40° 8—10 Stunden lang digerirt; eine kleinere Menge in zugeschmolzenen Röhren bei 70—80° behandelt.

Die mit Wasser verdünnten alkalischen Flüssigkeiten schüttelte ich direct mit Aether aus: derselbe hinterliess in allen drei Versuchsreihen eine geringe Menge eines ölartigen, völlig flüchtigen Körpers, von dem erwähnten — äusserst intensiven, da-

durch fast unerträglichen Geruch; ohne Reaction auf Eisenchloridlösung.

In gleicher Weise wurde dieser Körper erhalten durch Destillation von Hesperidin mit Baryumhydroxyd, unter Ersatz des verdampfenden Wassers und Ausschütteln des Destillates mit Aether.

Aus der in der einen oder anderen Weise resultirenden alkalischen Flüssigkeit entzieht Aether nach Uebersättigen mit Schwefelsäure zunächst die bereits erwähnte Säure.

Dieselbe hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers in ziemlich beträchtlicher Menge krystallinisch, in einem goldgelben, harzartigen Körper eingebettet zurück.

Durch oberflächliches Abwaschen mit Aether, Kochen mit Kalkmilch und Zersetzen des Kalksalzes durch Salzsäure erhielt ich dieselbe in feinen, nadelförmigen Kryställchen, getrocknet von Perlmutterglanz, leicht sublimirbar, ohne Reaction auf Eisenchlorid in wässriger Lösung. Mit kohlensaurem Baryum und Silber behandelt bildeten sich krystallisirbare Salze.

Neben dieser Säure zeigte sich in geringer Menge ein nicht an kohlensaures Baryum sich bindender, sublimirbarer, farbloser Körper in der Aetherausschüttelung; ob derselbe aber nur secundär durch Oxydation aus der erst beschriebenen flüchtigen Substanz hervorgegangen ist, von ähnlichem Geruche, vermag ich nicht zu entscheiden.

Aus Hesperidin, wie aus dessen krystallisirtem Spaltungskörper entsteht ferner durch Einwirkung von Alkalien bei nicht zu hoher Temperatur eine gewisse Menge eines schön gelb gefärbten Harzes: in Alkalien mit prächtiger oranger Färbung löslich, durch Säuren als gelbes Pulver fällbar; es ist dieses die Ursache der bereits bei der Darstellungsmethode des Hesperidins erwähnten, gelben bis rothen Farbe des aus wässerig-alkalischen Lösungen gefällten Hesperidins.

Die leichte Ueberführung dieses harzartigen Zersetzungsproduktes in Protocatechusäure spricht dafür, dass es als ein veränderter Spaltungskörper, zunächst übereinstimmend mit der amorphen Modification zu betrachten ist; es zeigt noch dieselben Löslichkeitsverhältnisse und Färbung durch Eisenchlorid.

Bei Anwendung höherer Temperatur der Einwirkung von Alkalien bis zum Schmelzen erleiden alle seither genannten Zersetzungsprodukte des Hesperidins weiter gehende Umwandlung —

zuletzt enthält die Aetherausschüttelung nur wesentlich Protocatechusäure.

Die Nachweisung dieser führte ich in einer grössern Menge der Kalischmelze aus durch Uebersättigen derselben mit Schwefelsäure, Ausschütteln des Filtrates mit Aether, Kochen des Aetherrückstandes mit kohlensaurem Baryum und Wasser zur Bildung von protocatechusaurem Baryt und Entfernen der färbenden Antheile durch Aether.

Nach Zerlegen des protocatechusauren Baryums mit Schwefelsäure hinterliess der Aetherauszug ziemlich reine Krystalle von Protocatechusäure, deren Identität durch Ueberführung in Brenzkatechin festgestellt wurde.

Reiner, fast weiss, wurde direkt aus dem Spaltungskörper des Hesperidins Protocatechusäure erhalten. —

Ich will hier zum Schlusse noch auf das Verhalten des Hesperidins gegenüber alkalischer Kupferlösung aufmerksam machen, welche selbst bei heftigem Kochen nicht sofort reducirt wird; bei längerem Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wurden allerdings reducirende Zersetzungsprodukte gebildet. Aehnliches Verhalten ist indessen auch für andere Glykoside nachgewiesen — für Hesperidin aber um so bemerkenswerther, als schon bei gewöhnlicher Temperatur ein so rascher Zerfall dessen Molecüls durch Alkalien erfolgt. —

Ein Versuch nach den Angaben Tiemann's [1]) aus Hesperidin durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium ein secundäres Glykosid zu erhalten, gab negatives Resultat; es schien auch hier eine tiefer gehende Zersetzung einzutreten. Eisenchloridlösung dagegen wirkte auf Hesperidin beim Erhitzen rasch unter Schwarzfärbung und wie es scheint Bildung des durch Einwirkung von Säuren entstehenden Spaltungskörpers ein. —

Indem ich nun die bis jetzt gewonnenen Resultate in Erwägung ziehe, glaube ich folgern zu dürfen, dass durch ein eingehenderes Studium der verschiedenen, aus dem Zerfalle des Hesperidins durch Säuren wie Alkalien hervorgehende Zersetzungsprodukte, welche in Kurzem in der nöthigen Menge zur Verfügung stehen dürften, völlige Klarheit über dessen Constitution zu erlangen sein wird, worüber ich mir weitere Mittheilungen vorbehalte.

1) Bericht d. d. Chem. Gesellsch. 1875 S. 515.

Ueber die früher mit Hesperidin als zusammengehörig bezeichneten Substanzen, das Bergapten Riker's, das Hesperidin de Vry's, sowie über den sogenannten Hesperidinzucker Dehn's füge ich hier zur Klärung noch einige berichtigende Bemerkungen an:

Was zunächst das Bergapten anlangt, so kann wohl, nachdem die Identität des Hesperidins von Lebreton und dem von Pfeffer festgestellt, dessen Zusammensetzung und Glykosidnatur erkannt ist, eine Verwechslung oder Zusammengehörigkeit beider keine Frage mehr bilden. Ohme und Mulder haben bereits für Bergapten die Formel = $C_9H_6O_3$ [1]) aufgestellt.

Auch nach einer von mir geschehenen Vergleichung stimmt allerdings die Form der nadelförmigen Krystalle von Bergapten und Hesperidin, beide aus alkoholisch-alkalischer Lösung durch Säure ausgeschieden vollständig überein — Bergapten färbt sich jedoch durch Alkalien nicht gelb und ist leicht sublimirbar. —

Ueber das Hesperidin de Vry's und den daraus dargestellten mit Mannit isomeren Hesperidinzucker Dehn's geht aus meinen Versuchen entscheidend hervor, dass letzterer mit dem Hesperidin von Lebreton — Pfeffer Nichts gemein hat: der von mir bei der Spaltung des reinen Hesperidins erhaltene Zucker verhält sich völlig analog wie Glykose, ist gährungsfähig, dextrogyr, reducirt aufs Vollständigste alkalische Kupferoxydlösung mit völlig übereinstimmenden Resultaten, schwärzt Wismuthoxydhydrat beim Kochen in alkalischer Lösung und bildet mit Salpetersäure behandelt reichlich Oxalsäure.

Dehn beschreibt seinen aus einem bitter schmeckenden, gelblich gefärbten, nicht näher identificirten Körper hergestellten sogenannten Hesperidinzucker als nicht gährungsfähig, alkalische Kupferlösung unvollständig und erst nach längerem Kochen mit Alkalien reducirend — mit Salpetersäure eine Nitroverbindung – aber keine Oxalsäure bildend, leicht krystallisirend.

Ist desshalb das Hesperidin de Vry's nicht als ein mit einen mannitähnlichen Zuckerart verunreinigtes Hesperidin oder Murrayin aufzufassen, wozu dessen Darstellung — Auskrystalli-

1) Husemann, Pflanzenstoffe 1871 S. 710.

siren aus dem zuckerreichen Destillationsrückstande der Blüthen von Citrus decumana — etwa Veranlassung geben könnte, so wäre es als ein drittes Glykosid der Familie der Hesperideen zu betrachten, welches durch weitere Untersuchungen jener Blüthen erst noch zu constatiren wäre.

Auch mit dem gleichfalls von de Vry aus den Blüthen einer Hesperidee gewonnenen Murrayin kann der von Dehn verarbeitete Körper nur im obigen Sinne zusammengehören, da Murrayin nach Blas [1]) bei der Spaltung Glykose bildet. —

Mit der Zutheilung des Hesperidins zu den Glykosiden, der aromatischen Reihe angehörend, reiht sich dasselbe innerhalb der Familie der Hesperideen zunächst dem Murrayin an und steht diesem auch in seiner Zusammensetzung ziemlich nahe:

Hesperidin $= C_{18}H_{21}O_9$
Murrayin $= C_{18}H_{22}O_{10}$.

Beide unterscheiden sich durch das Verhalten der Spaltungskörper, welche durch Einwirkung von Säuren entstehen.

Derjenige des Murrayins — das Murrayetin zeigt in Lösungen starke blaue Fluorescenz, welche Eigenschaft dem Spaltungskörper des Hesperidins nicht zukommt. Das Murrayetin wird durch Eisenchlorid blaugrün, der Spaltungskörper des Hesperidins tief rothbraun gefärbt.

Doch scheint aus dem übrigen Verhalten dieser Glykoside, soweit über Murrayin bis jetzt Angaben vorliegen, eine gewisse Analogie kaum zu verkennen zu sein. —

Znm Schlusse folgen die Untersuchungsresultate in kurzer Uebersicht:

1) Das Hesperidin von Brandes, Lebreton, Jonas, Pfeffer ist identisch;

Widnmann's, Landerer's Angaben beziehen sich auf nicht mit Hesperidin zusammengehörige Stoffe;

Riker's Hesperidin — gleich dem Bergapten Ohme's ist ein chemisch gänzlich verschiedener Körper.

2) Das Hesperidin de Vry's muss entweder als Gemenge oder als ein drittes von dem Hesperidin Lebreton's und

---

1) Zeitschr. f. Chemie 1869. S. 316.

dem Murrayin verschiedenes, jedoch nicht näher zu identificirendes Glykosid der Familie der Hesperideen betrachtet werden;

der sog. Hesperidinzucker hat mit Hesperidin Nichts gemein; bei der Spaltung des Hesperidins resultirt Glykose.

3) Das Hesperidin von Lebreton-Pfeffer ist ein Glykosid; dessen procentische Zusammensetzung und die sich abspaltenden Zersetzungsproducte berechtigen vorerst zur Annahme der Formel $C_{18}H_{21}O_9$ als dessen Moleculargrösse entsprechend.

4) Ausser Glykose entsteht durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Hesperidin ein in völlig reinem krystallisirtem Zustande dargestellter Spaltungskörper, dessen procentische Zusammensetzung zunächst durch die Formel $C_{12}H_{11}O_4$ ausgedrückt erscheint.

5) Das Hesperidin sowohl wie dessen Spaltungskörper erleiden durch Einwirkung von Alkalien rasch ein Zerfallen des Molecüls; unter den hiebei entstehenden Zersetzungsproducten ist ein alkoholartiger, flüchtiger Körper, durch eigenartigen intensiven Geruch ausgezeichnet und eine wohlcharakterisirte Säure nachgewiesen.

Als Endproduct der Einwirkung von Alkalien auf Hesperidin resultirt Protocatechusäure.

Nachtrag zur Sitzung vom 13. December 1875.

In der Druckerei sind die zwei folgenden Mittheilungen, welche in der Sitzung vom 13. December 1875 vorgelegt und sofort auch einzeln gedruckt und versandt wurden, beim Zusammenstellen des Satzes übersehen worden. Sie werden darum hier nachgetragen.

Herr Prof. **Gordan**

trug vor:

Ueber einen Satz von Hesse.

Im 42. und 56. Bd. des Crelle'schen Journals*) hat Hesse f enden Lehrsatz ausgesprochen:

„Verschwindet die Hesse'sche Determinante Δ_f einer ho- r enen ganzen Funktion f von r Variabeln:

*) Vgl. Salmons (Fiedler) Algebra der lin. Transformationen pg. 103 f.

$$x_1, x_2 \dots x_r$$

identisch, so besteht zwischen ihren Differentialquotienten $\frac{df}{dx^i}$ eine homogene lineare Relation mit constanten Coëfficienten

$$\text{I.} \qquad f_y = 0.$$

Diesen Satz allgemein zu beweisen, ist bis jetzt noch nicht gelungen; nur in den allereinfachsten Fällen, nämlich für die cubischen ternären und quaternären Formen hat Pasch den Beweis erbracht *).

Die Bedingungen, in welche Sylvester im phil. Magazine **) die Formel I. aufgelöst hat, sind allerdings für deren Existenz hinreichend, doch sie sind viel zu zahlreich und hängen von einander ab; der Hesse'sche Satz bezweckt eben, mit einer geringeren Anzahl Relationen auszukommen.

Herr Nöther hat mich nun durch Mittheilung von wesentlichen Eigenschaften der Hesse'schen Determinante zur Aufsuchung des Beweises angeregt.

Dieser Versuch ist mir wenigstens für die ternären Formen geglückt. Ein Theil der dabei angewandten Schlüsse lässt sich auch unverändert bei Formen mit mehr als drei Veränderlichen anwenden und erledigt schon die cubischen Formen überhaupt. Das hierbei angeschlagene Verfahren erlaube ich mir, der geehrten Gesellschaft kurz zu skizziren.

Die ternäre Form f, von der wir annehmen, dass

$$\text{I.} \qquad \triangle_f = 0$$

ihre Hesse'sche Determinante verschwindet, braucht nicht irreductibel zu sein, sondern kann das Produkt von anderen Formen sein. Wir wollen ihre irreducibeln Factoren durch

$$A_1, A_2 \dots A_g$$

bezeichnen und:

$$\text{II.} \qquad f = A_1^{\varrho_1} A_2^{\varrho_2} \dots A_g^{\varrho_g}$$

setzen. — Es handelt sich nun zunächst darum, aus der Formel I. Eigenschaften für diese Faktoren A abzuleiten, nämlich dass die Hesse'sche Form jedes A_i derselben zum Faktor h

$$\text{III.} \qquad \triangle_{A_i} = A_i\,\Omega$$

Zu dem Ende muss man die Hesse'sche Form $\triangle_T$ ei. s Produktes

*) Crelle's Journal. Bd. 80.

**) Ser. IV, Fol. 5.

$$L^{\mu}M = T$$

bilden. Man gelangt dazu, indem man vorerst die 2te Palare:

$$T_{y^2}$$

aufstellt; die Hesse'sche Determinante von T_{y^2} in Bezug auf die y ist nämlich identisch mit $\triangle_T$.

Es ist nun:

$$\text{IIIa.} \quad T_{y^2} = \lambda_1 L^{\mu} M_{y^2} + \lambda_2 L^{\mu-1} M L_{y^2} + \lambda_3 L^{\mu-1} L_y M_y + \lambda_4 L^{\mu-2} M L_y^2$$

wo die λ numerische Coëfficienten bedeuten, welche, wenn l und m die Grade von L und M sind, die Werthe besitzen:

$$\text{IIIb.} \quad \lambda_1 = m \,.\, (m-1); \; \lambda_2 = l\,(l-1)\mu; \; \lambda_3 = 2lm\mu$$
$$\lambda_4 = l^2\mu(\mu-1).$$

Wir ordnen nun die Hesse'sche Form von T_{y^2} nach Potenzen und Produkten der λ, schreiben also:

$$\triangle_T = \Sigma_p \frac{6L^{3\mu-p_2-p_3-2p_4} M^{p_2+p_4}}{p_1!\; p_2!\; p_3!\; p_4!} \triangle_p \lambda_1^{p_1} \lambda_2^{p_2} \lambda_3^{p_3} \lambda_4^{p_4}$$

und untersuchen die Entwicklungs-Coëfficienten $\triangle_p$.

Diese verschwinden nun:

1) wenn $p_4 > 1$
2) „ $p_4 = 1;\; p_3 > 0$
3) „ $p_3 > 2$

und haben $L^{3\mu-2}$ zum Faktor:

1) wenn $p_4 = 1;\; p_3 = 0;\; p_1 > 1$
2) „ $p_4 = 0;\; p_1 > 0$

ist. Ausser diesen Coëfficienten giebt es nur noch 5, nämlich die der Produkte:

$$\lambda_2^2\lambda_4;\; \lambda_1\lambda_2\lambda_4;\; \lambda_2^3;\; \lambda_2^2\lambda_3;\; \lambda_2\lambda_3^2,$$

so dass man für $\triangle_T$ den Ausdruck schreiben kann:

$$\text{IV.} \quad \triangle_T = \left\{ \begin{array}{l} 3\lambda_2^2\lambda_4 L^{3\mu-4} M^3 T_1 \\ + 6\lambda_1\lambda_2\lambda_4 L^{3\mu-3} M^2 T_2 \\ + \lambda_2^3 \,.\, L^{3\mu-3} M^3 T_3 \\ + 3\lambda_2^2\lambda_3 L^{3\mu-3} M^2 T_4 \\ + 3\lambda_2\lambda_3^2 L^{3\mu-3} M T_5 \end{array} \right. + A L^{3\mu-2}$$

die Grössen:

$$3T_1;\; bT_2;\; T_3;\; 3T_4;\; 3T_5$$

Coëfficienten von

$$\lambda_2^2\lambda_4;\; \lambda_1\lambda_2\lambda_4;\; \lambda_2^3;\; \lambda_2^2\lambda_3;\; \lambda_2\lambda_3^2$$

in der Hesse'schen Determinante der Form:

$$\text{V.} \qquad \lambda_1 M_{y^2} + \lambda_2 L_{y^2} + \lambda_3 L_y M_y + \lambda_4 L^2_y = U$$

bedeuten. T_3 ist die Hesse'sche Determinante $\triangle_L$, während man für die übrigen Coëfficienten leicht folgende Ausdrücke berechnen kann:

$$3T_1 = L\triangle_L;\ 6T_2 = -M\triangle_L + BL;\ 3T_4 = M\triangle_L$$
$$.\ 12T_5 = M^2\triangle_L + CL.$$

Trägt man in IV. sowohl diese Werthe als auch die Werthe für λ aus III.b ein, so wird:

$$\triangle_T = DL^{3\mu-2} + L^{3\mu-3} M^3\triangle_L \left\{(m+l\mu)(m-1+\mu(l-1))+\mu\right\}$$

woraus sich der Satz ergiebt:

„Verschwindet die Hesse'sche Form eines Produktes

$$L^\mu M$$

und haben L und M keinen gemeinsamen Faktor, so ist $\triangle_L$ durch L theilbar."

Er lehrt, dass für alle irreducibeln Faktoren A_i von f die Form $\triangle_{A_i}$ durch A_i theilbar ist; w. z. b. w.

Ich will zeigen, dass sie sämmtlich linear sind, indem ich den Satz beweise, dass jede irreducible Funktion $\varphi(x)$, welche die Identität befriedigt:

$$\text{V.} \qquad \triangle_\varphi = A\varphi$$

linear ist. —

Zunächst sieht man nämlich aus der Irreducibilität von φ, dass nicht für alle Werthe von x, welche $\varphi = 0$ machen, auch die partiellen Differentialquotienten $\frac{d\varphi}{dx_i}$ verschwinden.

Ich wähle 3 Werthe $\xi, \xi\eta, \zeta$ der Art, dass:

$$\text{VI.} \qquad \varphi(\xi) = 0;\ \varphi_\eta(\xi) = 0;\ \varphi_\zeta(\xi) \gtrless 0$$

ist und multiplicire V. mit $(x\eta\zeta)^2$.

Es entsteht dann die Formel:

$$\text{VII.} \qquad \triangle_\varphi (x\eta\zeta)^2 = \begin{vmatrix} \varphi & \varphi_\eta & \varphi_\zeta \\ \varphi_\eta & \varphi_{\eta^2} & \varphi_{\eta\zeta} \\ \varphi_\eta & \varphi_{\eta\zeta} & \varphi_{\zeta^2} \end{vmatrix} = A(x\eta\zeta)^2\varphi,$$

welche zeigt, dass für $x = \xi$:

$$\varphi_{\eta^2}(\xi) = 0$$

ist. Setzt man in VII. statt x: $\xi + \lambda\eta$ und sodann der Reih nach die Entwicklungs-Coëfficienten der einzelnen Potenzen vo

λ auf beiden Seiten einander gleich, so erhält man eine Reihe von Relationen, aus denen folgt, dass:

$$\varphi_{\eta^3}(\xi) = \varphi_{\eta^4}(\xi) = \ldots\ldots = 0,$$

dass also für jeden Werth von λ

$$\varphi(\xi + \lambda\eta) = 0$$

ist. Somit hat $\varphi(x) = 0$ mit $(x\xi\eta) = 0$ eine unendliche Anzahl von Werthen gemeinsam, $\varphi(x)$ ist also durch $(x\xi\eta)$ theilbar und stimmt wegen seiner Irreducibilität damit überein. Hieraus folgt, dass $\varphi(x)$ linear ist und dass also f nur aus linearen Faktoren A_i besteht.

Die Hesse'sche Determinante von f ist gleichzeitig Funktionaldeterminante der partiellen Differentialquotienten von f; da sie verschwindet, so sind dieselben durch eine Relation verbunden und somit auch drei beliebige Polaren:

$$f_\xi,\ f_\eta,\ f_\zeta.$$

Man kann nun leicht zeigen, dass diese Relation homogen und algebraisch ist, ich will sie durch:

$$\text{VIII.}\qquad F = (p_1 f_\xi + p_2 f_\eta + p_3 f_\eta)^\mu = 0$$

bezeichnen. —

Diese Polaren f_ξ, f_η, f_ζ besitzen sämmtlich den Faktor:

$$\text{IX.}\qquad S = A_1^{\varrho_1 - 1} A_2^{\varrho_2 - 1} \ldots\ldots A_g^{\varrho_g - 1}$$

ich will:

$$f_\xi = S\alpha_1;\ f_\eta = S\alpha_2;\ f_\eta = S\alpha_3$$

setzen und erhalte somit die Formeln:

$$\text{X.}\quad \begin{aligned} \alpha_1 &= \varrho_1 A_{1,\xi}\ A_2 \ldots A_g + \ldots\ldots + \varrho_g A_1 \ldots A_{g-1} A_{g,\xi} \\ \alpha_2 &= \varrho_1 A_{1,\eta}\ A_2 \ldots A_g + \ldots\ldots + \varrho_g A_1 \ldots A_{g-1} A_{g,\eta} \\ \alpha_3 &= \varrho_1 A_{1,\zeta}\ A_1 \ldots A_g + \ldots\ldots + \varrho_g A_1 \ldots A_{g-1} A_{g,\zeta} \end{aligned}$$

$$\text{XI.}\quad F(\alpha) = (\alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3)^\mu = \Sigma_\varkappa \binom{\mu}{\varkappa} C_\varkappa p_3^\mu = 0,$$

wo die Coëfficienten $C_\varkappa$ die binären Formen:

$$\text{XII.}\qquad C_\varkappa = (\alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2)^{\mu - \varkappa} p_3^{\varkappa}$$

n α_1 und α_2 bedeuten.

Ich will nun die Werthe von ξ, η, ζ so wählen, dass:

$$\text{XIII.}\qquad A_{1,\xi} = A_{1,\eta} = 0;\ A_{1,\zeta} \gtrless 0.$$

Die Grössen α_1 und α_2 sind dann durch A_1 theilbar, $C_\varkappa$ bezt den Faktor $A_1^{\mu - \varkappa}$ und α_3 ist nicht durch A_1 theilbar. —

Es mögen nun

$$C_{\nu+1} = C_{\nu+2} = \ldots\ldots C_\mu = 0$$

sein, während $C_\nu \gtrless 0$ ist.

Da die Formen:

$$C_0, C_1 \ldots\ldots C_{\nu-1}$$

den Faktor $A_1^{\mu-\nu+1}$ besitzen und α_3 nicht durch A_1 theilbar ist, so muss C_ν gleichfalls durch $A_1^{\mu-\nu+1}$ theilbar und daher mindestens einer seiner linearen Faktoren, etwa

$$q_1\alpha_1 + q_2\alpha_2$$

durch A_1^2 theilbar sein. Bezeichnen wir nun

XIV. $$q_1\xi + q_2\eta = y,$$

so ist nach XIII.:

$$A_{1,y} = 0,$$

und wir wollen annehmen, dass auch:

XV. $$A_{2,y} = A_{3,y} = \ldots A_{\nu,y} = 0$$

ist, dagegen:

XVI. $$A_{\nu+1,y} \gtrless 0; A_{\nu+1,y} \gtrless 0 \ldots\ldots A_{g,y} \gtrless 0$$

ist. Es ist dann:

$$q_1\alpha_1 + q_2\alpha_2 = A_\varrho \ldots A_\nu \left\{ \varrho_{\nu+1} A_{\nu+1,y} A_{\nu+2} \ldots A_g \ldots \varrho_g A_{\nu+1} \ldots A_{g-1} A_{g,y} \right\}$$

da dieser Ausdruck durch A_1^2 theilbar ist, so ist der eingeklammerte Ausdruck durch A_1 theilbar und somit

$$A_{\nu+1,y} \ldots A_{g,y} \left\{ \varrho_{\nu+1} + \ldots \varrho_g \right\} = 0.$$

Diess widerspricht aber den Ungleichungen XVI. Hieraus folgt, dass $\nu = g$ ist, somit sind alle $A_{i,y} = 0$, es ist daher

$$q_1\alpha_1 + q_2\alpha_2 \equiv 0,$$

also auch:

$$f_y = 0.$$

Setzt man

$$f = a_x^n,$$

so wird für beliebige Werthe von $\xi\eta$

$$f(\xi\eta y)^n = (a_\xi(x\eta y) - a_\eta(x\xi y) + a_y(\xi\eta x))^n$$
$$= (a_\xi(x\eta y) - a_\eta(x\xi y))^n$$

eine binäre Form von:

$$(x\eta y) \text{ und } (x\xi y).$$

Verschwinden die Unterdeterminanten von $\triangle_f$, so verschwindet auch die Hesse'sche Determinante dieser binären Form.

In diesem Falle ist f die Potenz einer linearen Form.

Herr Prof. Klein in München

hatte folgende Mittheilung eingesandt:

Ueber eine Relation zwischen den Singularitäten einer algebraischen Curve.

Man hat verschiedentlich vermuthet, dass der von den Curven dritter Ordnung bekannte Satz, demzufolge von den neun bei ihnen vorhandenen Wendepuncten nur drei und immer drei reell sind, einer Erweiterung fähig sei (vergl. z. B. Salmon's höhere Curven p. 249. Schluss). Bei Curven nter Ordnung schien, nach den bekannten Beispielen zu urtheilen, immer höchstens der dritte Theil aller überhaupt vorhandenen Wendungen reell sein zu können. In der That hat Zeuthen für Curven vierter Ordnung die Richtigkeit dieser Auffassung bewiesen, indem er sie als Corollar aus einem allgemeineren Satze ableitete, der die Existenz von immer vier reellen Doppeltangenten erster Art bei den Curven vierter Ordnung aussagte. (Comptes Rendus, Juli 1873. Math. Annalen VII. p. 410 ff.) Als Doppeltangenten erster Art sind dabei diejenigen bezeichnet, welche denselben Curvenzug zweimal berühren, sowie diejenigen, welche isolirt sind. Je zwei Wendungen eines Curvenzuges geben aber zu einer Doppeltangente erster Art mit reellen Berührungspuncten Anlass und somit gibt es im Maximum 8 Wendungen. Ueberhaupt wird man Zeuthen's Satz so aussprechen können:

Bei Curven vierter Ordnung (ohne Doppelpunct) ist die Zahl der reellen Wendungen vermehrt um die Zahl der isolirten reellen Doppeltangenten gleich acht.

In dieser Form ist er nun, wie ich zeigen werde, unmittelbar der Erweiterung auf Curven n. Ordnung fähig:

Ist bei einer Curve n. Ordnung ohne singulären Punct w' die Zahl der reellen Wendungen, t'' die Zahl der isolirten reellen Doppeltangenten, so hat man:

$$w' + 2t'' = n(n-2).$$

Als Corollar dieses Satzes kann man dann den Satz von der Realität dreier Wendungen bei den Curven dritter Ordnung auffassen, sofern bei ihnen überhaupt keine Doppeltangenten auftreten.

Man kann aber auch leicht die Modificationen angeben wie diese Formel bei dem Auftreten singulärer Puncte erfordert, und nimmt man insbesondere an, dass bloss einfache Doppel- und Rückkehrpuncte vorhanden sind, so erhält man:

Haben n, w', t'' die Bedeutung wie oben, und ist

k die Classe, r' die Zahl der reellen Spitzen, d'' die Zahl der reellen, isolirten Doppelpuncte, so hat man:

$$n + w' + 2t'' = k + r' + 2d''.$$

Der Beweis zunächst der ersten Formel lässt sich ganz in der Weise führen, wie dies von Zeuthen bei seinem Theoreme geschehen.

Man zeigt vor Allem, dass

$$w' + 2t''$$

bei Curven n. Ordnung, so lange man Curven ohne singuläre Puncte betrachtet, eine constante Zahl ist. Man kann nämlich von jeder Curve der gemeinten Art zu jeder anderen continirlich übergehen, indem man nur zweierlei singuläre Curven überschreitet:

1) solche, die einen Doppelpunct haben

2) solche, bei denen 2 Wendungen zusammenrücken.

Im ersten Falle bleibt w' und t'', jedes für sich, ungeändert. Ein Doppelpunct absorbirt freilich, wenn er reell und nicht isolirt ist, zwei reelle Wendungen; löst man ihn aber wieder auf, so erscheinen diese Wendungen von Neuem. Im zweiten Falle verschwinden (sofern man den Uebergang in geeignetem Sinne bewerkstelligt denkt) zwei der reellen Wendungen, es entsteht aber eine neue isolirte Doppeltangente, und die Summe $w' + 2t''$ bleibt ungeändert.

Den sonach constanten Werth von $w' + 2t''$ bestimme man an einem Bespiele.

Sei n eine gerade Zahl $= 2\mu$. Dann construire ich ein passendes Beispiel folgendermassen: Ich nehme μ Kegelschnitte in solcher gegenseitiger Lage an, dass jeder jeden anderen in vier reellen getrennten Puncten schneidet. Zu diesem Zwecke denke man sich etwa μ concentrische, congruente Ellipsen, deren Hauptaxen gleiche Winkel mit einander bilden. Die durch diese μ Kegelschnitte vorgestellte Curve hat

$$2\mu(\mu - 1) = \frac{n(n-2)}{2}$$

nicht isolirte Doppelpuncte. Auf jeden derselben wende ich de bekannten Auflösungsprocess an. Dann entsteht eine Curve mi $n(n-2)$ reellen Wendungen, von der man sich leicht überzeug dass sie keine isolirten Doppeltangenten besitzt. Denn die Dop peltangenten der in μ Kegelschnitte zerfallenen Curve sind diese

1) die $\frac{1}{2}$ $n(n-2)$ gemeinsamen Tangenten je zweier Kegel schnitte,

2) die zweifach zählenden $\frac{1}{2}$ n(n—2) (n—4) Tangenten, welche man von den Durchschnittspuncten zweier Kegelschnitte an einen dritten legen kann.

3) die vierfach zählenden $\frac{1}{8}$ n(n – 2) (n^2 – 2n – 9) Verbindungslinien der genannten Durchschnittspuncte unter einander.

Wie sich diese Doppeltangenten bei Auflösung der Doppelpuncte verhalten, ist leicht zu übersehen; zum Theil bleiben sie reell, zum Theil werden sie imaginär; aber keine Doppeltangente wird isolirt.

Demnach hat man im Beispiele

$$w' = n(n-2),\ t'' = 0$$

und also, was zu zeigen war:

$$w' + 2t'' = n(n-2)$$

Zugleich ist gezeigt, dass, für ein gerades n, Curven mit der Maximalanzahl reeller Wendungen, n(n—2), wirklich existiren.

Ist n ungerade, so ergibt sich ein geeignetes Beispiel folgendermassen. Sei $n = 2\mu + 1$. So nehme man $\mu - 1$ Kegelschnitte in der soeben angegebenen Lage und ergänze sie durch eine C_3, welche in der Art gelegt ist, dass sie die Kegelschnitte in je 6 reellen Puncten schneidet. Dann kommen, in Anbetracht der drei reellen Wendungen, welche die C_3 an sich besitzt, dieselben Zahlenresultate wie bei geradem n:

Auch bei ungeradem n kann die Maximalanzahl n(n—2) der reellen Wendepuncte auftreten. Die Zahl der reellen Wendungen kann aber auch nie geringer sein als Drei.

Denn drei Wendungen zum Mindesten werden durch den in einem solchen Falle immer auftretenden unpaaren Curvenzug gefordert.

Um nun die allgemeinere Formel:

$$n + w' + 2t'' = k + r' + 2d''$$

zuleiten, lasse man die Curve mit singulären Puncten aus der gemeinen Curve durch continuirlichen Uebergang entstehen.

Sei

d' die Zahl der reellen, nicht isolirten Doppelpuncte, welche Curve erhält,

d'' die Zahl der isolirten,

d''' die Zahl der imaginären Doppelpuncte.

Sei ferner
r' die Zahl der reellen
r'' der imaginären Spitzen.

Diese Singularitäten üben auf w' und t'' folgende Reductionen aus:

Jeder der d' Doppelpuncte und jede der r' Spitzen vermindert w' um zwei Einheiten.

Je zwei conjugirt imaginäre Doppelpuncte d''' absorbiren zwei, je zwei conjugirt imaginäre Spitzen r'' absorbiren drei Doppeltangenten t''. Es fallen dann nämlich zwei, bez. drei dieser Doppeltangenten mit der reellen Verbindungslinie der beiden Doppelpuncte, bez. der beiden Spitzen zusammen, wie man dies z. B. bei Curven vierter Ordnung übersieht.

Dementsprechend hat man:

$$w' + 2t'' = n(n-2) - 2d' - 2r' - 2d''' - 3r''.$$

nun ist aber, nach den Plücker'schen Formeln:

$$k = n(n-1) - 2(d'+d''+d''') - 3(r'+r'')$$

und also:

$$n+w'+2t'' = k+r'+2d'',$$

was zu beweisen war.

Aus dieser Formel kann man z. B. folgende Folgerung ziehen: Es sei eine **complexe** Curve von der Ordnung μ gegeben, d. h. eine Curve, deren Gleichung complexe Coëfficienten besitzt. Dieselbe wird eine Anzahl isolirter reeller Puncte und isolirter reeller Tangenten enthalten. Zwischen beiden finden wir eine Relation. Man vereinige nämlich die gegebene Curve mit der conjugirt imaginären. So hat man eine Curve von der Ordnung 2μ, von der Classe $2\mu(\mu-1)$, für welche die gemeinten isolirten Puncte isolirte Doppelpuncte, d'', die gemeinten isolirten Tangenten isolirte Doppeltangenten, t'', vorstellen. Die Zahlen w' und r' sind beide gleich Null. Somit kommt:

$$\mu + t'' = \mu(\mu-1) + d''.$$

Bei einem complexen Kegelschnitte z. B. können 0, 2, 4 Puncte reell sein, dann sind auch bez. 0, 2, 4 Tangenten reell. Bei einer complexen Curve dritter Ordnung sind die zusammengehörigen Zahlen reeller Puncte und reeller Tangenten 1, 3, 5, 7, 9 und bez. 4, 6, 8, 10, 12 u. s. f. —

Endlich kann man die gewonnene Formel auch noch fol-

gendermassen generalisiren. Es sei ein Netz von Curven φ und eine Curve f gegeben. So sei:

N die Zahl der beweglichen Schnittpuncte der φ mit f;

K die Anzahl derjenigen φ, welche, durch einen beliebigen festen Punct hindurchgehend, f berühren;

W' die Zahl derjenigen reellen φ, welche f osculiren;

T'' die Zahl solcher reeller φ, die f in zwei imaginären Puncten berühren;

R' die Zahl der reellen Spitzen von f, mit Ausnahme derjenigen, die etwa Grundpuncte des Netzes sind;

D'' eine Zahl, die aus zwei Bestandtheilen zusammengesetzt ist. Sie umfasst zunächst die Zahl derjenigen isolirten Doppelpuncte von f, welche nicht Grundpuncte des Netzes sind. Sie umfasst sodann die Anzahl von Malen, dass auf f Paare conjugirt imaginärer Puncte gefunden werden können, durch welche noch ein Büschel von Curven φ des Netzes hindurchgeht. Dann hat man immer:

$$N + W' + 2\,T'' = K + R' + 2\,D''.$$

Der Beweis dieser Behauptung ergibt sich einfach, indem man die Curven φ in bekannter Weise zu einer eindeutigen Umformung von f verwendet und für die transformirte Curve den oben abgeleiteten Satz anschreibt.

München 10. Dec. 1875.

Sitzung vom 14. Februar 1876.

Herr Prof. **Wintrich**

zeigte:

1) Eine sinnreich construirte, in Journalen bereits abgebildete Transplantationsscheere aus dem Atelier von J. Weiss & Son (Strand 62 London). Er hält aber nicht viel von der noch so geschickt ausgeführten Transplantation, da die damit erzeugten Narben nicht genügenden Widerstand bieten.

2) Seine zu irgendwelcher Ocularuntersuchung dienlichen Kugelapparate mit entsprechenden Reflectoren aus silberbelegten Uhrgläsern und eigens mit bequemer und sicherer Regulirung der Flamme versehenen Ligroinlämpchen. Diese Kugelapparate sind sogar mit Kerzenlicht brauchbar und relativ so klein,

dass selbe — bequem an einer Stirnbinde — zur directen Beleuchtung verwendet werden können.

An dem noch kleineren mit einer starken Linse versehenen Beleuchtungsapparate des Demarquay'schen Endoskopes tadelt der Vortragende die innerhalb einiger Sekunden eintretende starke Erhitzung des ganzen Apparates, welche bei einiger Unvorsichtigkeit während einer Exploration bedenkliche Folgen für den Patienten haben kann.

3) Zur Endoskopie kann man sich — mit wenigstens gleich gutem Erfolge —, jedenfalls aber viel einfacher, wohlfeiler und für den Kranken sicherer — geeigneter Glasröhren bedienen. Diese sind an ihrer Innenfläche mit einem matten, schwarzen Lack gleichmässig überzogen. Eine solche Röhre von nur 4 Millimeter Lumen gestattet dem in solchen Untersuchungen geübten Beobachter bis in eine Tiefe von 30 Centimeter zu sehen und zwar genügt schon die Flamme einer guten Kerze und ein fein polirter, mit Silber belegter und sonst passender Reflector, um in solcher Distanz noch deutlich zu sehen.

Eine intensivere Lichtquelle und weitere oder kürzere Röhren erleichtern natürlich eine solche Ocularuntersuchung.

Dann sprach

Herr Prof. **Reess**

über Heliotropismus und Geotropismus von Pflanzentheilen, erläutert durch Experimente mit Mucorinen.

Hieraufberichtete

Herr Dr. **G. du Plessis**

über:

Arcellina marina gen. et spec. nov.? eine neue Rhizopodenform, aus der Familie der Arcellideen.

Um verschiedene kleine Seethiere im Leben zu erhalten und so dauernd der Beobachtung zugänglich zu machen, ist es das bequemste, dieselben in kleinen, hermetisch geschlossenen Flaschen aufzubewahren. Man hat nur nöthig, eine nicht zu grosse Menge grüner Algen in die zu drei Vierteln mit Seewasser erfüllten Gefässe zu bringen; alsdann bedeckt sich der Boden solcher Aquarien sehr bald mit einem Niederschlag, welcher aus zahlreichen pflanzlichen und thierischen Ueberresten besteht.

Zu diesem Niederschlag treten nun nach und nach Diato-

meen, Würmer, Entomostraken, Infusorien und Rhizopoden, zumal Foraminiferen, auf.

Unter den letzteren fand ich stets die orangerothen Kugeln der Gromia oviformis (Dujardin) und zwar gewöhnlich in zahlreichen Exemplaren, sowohl im Detritus als auf den Algen oder an den Gefässwänden kriechend.

Zugleich fielen mir ähnliche aber viel grössere graugelbe Kugeln auf, welche ebenfalls oft an der Glaswand bis zum Wasserspiegel emporkletterten und die ich als Arcellina marina bezeichnen will.

Schon mit der Lupe konnte man die aus einer winzig kleinen Oeffnung ausstrahlenden Pseudopodien als weissliche Streifen bemerken, wie sie ähnlich, aber in kleinerem Maasstabe, die Gromien aufweisen.

In der That glaubte ich auch zuerst nur eine grosse Abart derselben vor mir zu haben; nachdem ich aber gelegentlich einige Exemplare unter dem Mikroskope zergliedert hatte, fand ich ihre Hülle von feinen Poren durchsetzt, was bei Gromia nicht der Fall ist.

Die Frage, ob diese Wesen zur Foraminiferengattung Orbulina zu rechnen seien (deren kuglige Hülle ja ebenfalls durchlöchert ist), konnte ich damals nicht beantworten wegen Mangels an der nöthigen Literatur.

Diese Lücke hatte ich in Erlangen Gelegenheit auszufüllen; eine erneute Untersuchung zeigte mir bald, dass dieses Thierchen weder eine Gromia noch eine Orbulina, überhaupt keine Foraminifere sei, sondern eine wahrscheinlich neue Arcellide mit kugliger durchlöcherter Schale, ein Merkmal, durch welches sich dieselbe von den verwandten Gattungen sofort unterscheidet.

Zwei Monate lang, nämlich im November und December, konnte ich meine Beobachtungen fortsetzen, bis bei plötzlich einfallender strenger Kälte das Seewasser wiederholt einfror und endlich durch Zersetzung vieler abgestorbener Thiere verdarb.

Wenn meine Beobachtungen über die fraglichen Wesen dadurch abgebrochen wurden, so halte ich dennoch eine Mittheilung der gewonnenen Resultate für nicht ganz werthlos, da meines Wissens bis jetzt keine lebende marine Arcellide bekannt geworden ist.

1. Vorkommen. An der italienischen und südfranzösischen Küste findet man unsere Thierform überall, auf Algen, im Sand und im Detritus an ruhigen seichten Stellen.

2. Form und Farbe. Die Grösse der Thierchen variirt zwischen weiten Grenzen. Während die jüngsten kaum einige Mikra messen, sind die erwachsenen Exemplare im Allgemeinen stecknadelkopfgross. Einzelne wachsen sogar bis zur Grösse eines Hanfkorns heran. Ihre Form ist meist die einer Kugel; sehr grosse Exemplare erscheinen jedoch oft eiförmig. Die Farbe ist gewöhnlich ein gelbliches Grau, das aber oft ins Schwarze oder Rostfarbene übergeht, je nachdem die Thiere dunklere oder hellere Nahrungsmittel aufgenommen haben. Wenn z. B. im Bodensatze Diatomeen vorherrschen, so erscheinen die Thiere rostbraun. Streut man Karmin ins Wasser, welches stets gierig aufgenommen wird, so werden sie röthlich, da die Schale durchsichtig genug ist, um jede Farbe des Inhalts durchschimmern zu lassen.

3. Anatomisches. Die dünne, biegsame, durchsichtige Schale besitzt, wie oben bemerkt, nur eine einzige Oeffnung zum Austritt der Pseudopodien. Dieselbe scheint bald rund, bald oval, bald gefaltet, je nachdem sie mehr oder weniger geöffnet ist. Sie steht auf einem durch die ringförmige Verdickung der Ränder gebildeten konischen Vorsprunge, der gelegentlich etwas eingezogen wird.

Behandelt man die Kugel mit Natronlauge, so wird der Inhalt gelöst und die hyaline Hülle bleibt zurück. Mustert man solche oder frische zerpresste Individuen mit Tauchlinsen, so zeigt sich, dass die Hülle mit zahlreichen unregelmässigen Wärzchen besetzt ist, deren jedes von einem fast unmessbar feinen Porenkanal durchlöchert ist, der an dem optischen Querschnitt mit aller Bestimmtheit erkannt wird. Nie jedoch treten Pseudopodien durch diese Kanäle heraus, wohl aber imbibiren sie sich schnell mit Karminlösung, welche auch die dünne Chitinhülle rosenroth färbt. Zwischen den Wärzchen bemerkt man auch eine feine Streifung, und bei grösseren Exemplaren sieht man — besonders am Mundkegel — dass sich die Schale aus concentrischen Schichten zusammensetzt. Porenkanäle, Streifung und mehrschichtiger Bau sind aber noch nicht sichtbar bei ganz jungen Exemplaren.

Uebt man mit dem Deckglas oder mit einer Nadelspitze einen leichten Druck aus auf die Hülle des lebenden Thieres, so gelingt es, den grössten Theil des halbflüssigen, klebrigen und zähen Inhalts herauszupressen.

Das ausgetretene Protoplasma findet man immer mit unverdauten Speiseresten so sehr überfüllt, dass eine Untersuchung dadurch erschwert wird. Man sieht zuerst nur Diatomeenschalen, Entomostraken, Nematoden und Infusorienhüllen, Stärkekörner, Karminmolekeln: kurz alle organischen Substanzen, die im Niederschlag des Gefässes anzutreffen sind.

Betrachtet man jedoch aufmerksam die ausgetretenen Massen, welche unregelmässige Klumpen bilden, so sieht man, dass nach ihrer Peripherie zu das Protoplasma immer reiner wird, um endlich am äussersten Rande vollkommen klar und homogen zu werden. Die Pseudopodien, die sich sehr bald aus solchen Klumpen erheben, entstammen immer nur der Randzone und sind folglich ebenso glashell und homogen, bis auf einige vergängliche Vacuolen, die man überhaupt in jedem Sarkodestückchen finden kann.

Abgesehen nun von den unverdauten Speiseresten enhält die Hauptmasse dieser Sarkode stets folgende Elemente:

1. Molekularkörnchen (Fett und Pigment).
2. Glanzkörper (Sporen oder Zoosporen nach Greeff).
3. Kerne in maulbeerförmigen Gruppen (woraus nach Greeff die Sporen entstehen).
4. Grosse Keimkugeln (worin sich nach Greeff die Kerne bilden sollen).

Die Molekularkörnchen sind unmessbar klein, stark lichtbrechend und glänzend, mit unregelmässigen, eckigen Contouren. Sie sind zum Theil gelb, zum Theil schwarz. Manche färben sich durch Osmiumsäure tiefschwarz, was auf Fett zu deuten scheint. Sie zeigen die sogenannte Brown'sche Molekularbewegung. In die Pseudopodien gelangen sie nie hinein.

Die Glanzkörper oder hyalinen Körper stellen Kügelchen von 0,006 – 0,015 Mm. im Durchmesser dar. Sie sind meist rund, zuweilen oval, selten bisquiförmig, und gleichen ziemlich kleinen Stärkemehlkörnern. Jodtinktür färbt sie aber nur gelb und löst sie bald. Kalilauge macht sie quellen und löst sie ebenfalls. Essigsäure macht sie durchsichtig, löst sie jedoch nicht. Sie sind vollkommen denen gleich, welche Greeff bei der Pelomyxa palustris[1]) beschrieben und abgebildet hat, und welche er kurzweg Glanzkörper nennt. Er meint, es seien

1) Archiv f. mikroskopische Anatomie. Band 10 Seite 51.

dieselben Zoosporen. Sie färben sich nicht durch Karminlösung.

Die Kerne, welche (wie ich kürzlich las) in ganz übereinstimmender Weise von Greeff l. c. beschrieben worden sind, trifft man constant in allen erwachsenen Individuen, besonders bei älteren an. Sie sind fast alle kugelrund, seltener oval oder unregelmässig, und messen 0,012—0,015 Mm. im Durchmesser. Unter der Tauchlinse erkennt man fast immer eine feine Hülle, einen homogenen Inhalt und einen unmessbar kleinen, mehr oder weniger central gelegenen, das Licht stark brechenden Körper, umringt von einem helleren Hof. Dieses Körperchen, das ich kurzweg als Nucleolus bezeichnen will, färbt sich leicht durch Karmin, doch selten intensiver als der übrige Theil. Diese Gebilde muss ich entweder für Zellen, oder aber mit Greeff lieber für Kerne halten. Für letztere Deutung spricht auch ihr Verhalten gegen Essigsäure, deren Zusatz jedesmal den Nucleolus schärfer hervortreten lässt. Auch vermehren sich diese Gebilde durch Theilung, indem sehr oft der Inhalt sich regelmässig in zwei, vier, acht, seltener dagegen in drei Kügelchen theilt. Diese Tochterkerne durchbrechen alsbald die gemeinsame Hülle und bilden nun, zu Gruppen von 20 - 50 zusammentretend, maulbeerförmige Massen, welche besonders im Centrum der Sarkode vielfach zerstreut zwischen Speiseklumpen liegen. Greeff l. c. glaubt nun, dass diese Kerne sich in Glanzkörper verwandeln können, und die letzteren wieder in Zoosporen, woraus dann die junge Brut entstehen soll. Wir haben bis jetzt nichts Derartiges sehen können. Vielleicht war dazu die Jahreszeit ungünstig.

Die Keimkugeln endlich sind stets nur in geringer Zahl (2—5) vorhanden; sie bestehen bei allen erwachsenen Exemplaren aus sehr ungleich grossen Blasen (sie können ungefähr 0,035—0,75 Mm. messen), die sich äusserst schnell und intensiv durch Karminlösung färben. Man unterscheidet an den kleineren eine zarte, einfach contourirte geschlossene Hülle; an den grösseren ist dieselbe dicker und doppelt contourirt, und zeigt manchmal einen konischen Vorsprung. Sie verhält sich den Reagentien gegenüber wie Chitin. Der Inhalt aller Blasen besteht nun (im Winter) aus einer hellen Sarkode mit schwach lichtbrechenden Körnchen und mehr oder weniger zahlreichen Vacuolen. Diese Keimkugeln sind dem Kern von Amoeba und Arcella zu vergleichen.

4. Physiologisches. Bewegung und Ernährung.

Um die Pseudopodien zu studieren, nehme man immer die an der Glaswand emporkletternden Individuen; man findet die Thiere sehr häufig in dieser Lage, da sie tagelang brauchen, um an die Wasseroberfläche zu kommen. Mit einer Pipette hebe man schnell die Thierchen heraus, und bringe sie rasch unter das Mikroskop, ehe sie Zeit gehabt haben, ihre Scheinfüsschen wieder einzuziehen. Legt man vorsichtig ein dünnes Deckglas auf, so kann man stundenlang die sonderbare, langsame Formveränderung dieser bis zu drei Körperdurchmessern sich verlängernden Pseudopodien studiren. Sie bilden manchmal blos kurze, wellige Vorsprünge, oft nur längere finger- oder schwertförmige Fortsätze. Sehr oft kommen noch dazu sehr zahlreiche zottenförmige, spitzige Pseudopodien, wie sie bei Amoeba villosa und A. terricola sich zeigen. Alle diese Pseudopodien sind glashell, enthalten weder Körnchen noch Nahrungsbestandtheile, sondern zeigen nur hie und da an breiter Stelle grosse helle Vacuolen, welche von Zeit zu Zeit wieder verschwinden. Sie verästeln sich nicht, und wenn sie einander begegnen, verschmelzen sie nie. Das Thierchen kann sich damit an allen umgebenden Objecten festkleben. Zu gleicher Zeit besorgen diese Pseudopodien die Nahrungsaufnahme; denn mit dem Aus- und Eintreten des Protoplasmas durch die Schalenöffnung werden zugleich unverdaute Speisereste ausgeworfen und Nahrung aufgenommen, letztere oft in grossen Bissen, indem die Mundöffnung sich leicht ausdehnt. Die Lösungsfähigkeit des Protoplasmas ist eine bedeutende, so dass z. B. kleine Krebse und Würmer binnen kurzer Zeit bis auf die einschrumpfende Chitinhülle verdaut werden können. Langsamer werden Diatomeen und Stärkekörner angegriffen; jedoch wird auch deren Inhalt nach und nach gelöst und resorbirt. Hat ein Thier eine beträchtliche Menge organischer Bestandtheile zu sich genommen, so bleibt es manchmal mehrere Tage regungslos am Boden liegen.

5. Fortpflanzung und Entwickelung.

Folgende Arten der Fortpflanzung habe ich beobachten :önnen:

1. Die Theilung, die künstliche wie die freiwillige, ist ›icht zu beobachten. Wenn man durch Druck oder Zerzupfen ie Sarcode eines Thieres austreten lässt, so theilt sie sich soleich in mehrere ungleiche Haufen von unregelmässiger Form,

welche nach Verlauf einiger Zeit sämmtlich das Ansehen von Amoeben bekommen: es entstehen alsbald helle schwertförmige Pseudopodien, und selbst kleine Stückchen, eben gross genug, um ein Stärkemehlkorn aufzunehmen, kriechen umher. Bringt man nun die grösseren Klumpen in feuchte Kammern, so tritt wohl häufig eine mehrtägige Ruheperiode ein; aber schon nach zwölf Stunden zeigt sich ein heller peripherischer Saum, welcher nach 24 bis 36 Stunden als dünne Schale erscheint, die jedoch noch keinen Mundkegel besitzt und auch noch homogen, also ohne Porenkanäle ist. — Auch eine freiwillige Theilung haben wir zu verschiedenen Malen beobachtet, indem wir nämlich vom Boden des Aquariums Doppelkugeln herausfischten. Die letzteren bestanden aus einer grossen Kugel und einer an der Schalenöffnung hängenden kleineren Tochterkugel, wie es ähnlich Cienkowsky und Cohn [2]) beobachtete. Diese Doppelkugeln brachten wir in kleine mit einigen Algen versehene Aquarien und konnten schon am folgenden Tage eine vollkommene Trennung constatiren.

2. Eine zweite Art der Fortpflanzung ist die durch Sporen oder Keimkugeln. Letztere gleichen ganz den als Kernen beschriebenen Gebilden der Arcellen, Difflugien und Amoeben. Vielleicht sind es auch wirkliche Kerne; da man jedoch stets mehrere in einem Individuum antrifft, da sie ferner sehr ungleich gross sind, auch schon manchmal Chitinkapseln und sogar schon den kegelförmigen Lippenvorsprung aufweisen, da endlich ferner ihr Inhalt Körner und Vacuolen zeigt, so kann ich diese Bildungen kaum für Kerne halten. Damit ist aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sie durch Theilung eines Kernes entstanden.

3. Auch eine wahre Zygose glaube ich beobachtet zu haben, freilich nur ein einziges Mal. Ich fand am Boden eines meiner Aquarien einmal zwei erwachsene, mit der Mundöffnung verklebte Individuen. Abgesehen von einigen Nahrungsballen nahe den Mundöffnungen, erschien der ganze Inhalt dieser Kugeln bei dem unverletzten Thiere gleichmässig weissgetrübt und mit einer feinkörnigen Masse erfüllt. Durch Auflegen eines

---

2) Archiv für Mikroskopische Anatomie Bd. 12 Seite 41 Fig. 77.

Deckgläschens platzten die Hüllen an mehreren Stellen; es trat der Inhalt heraus in Form von tausenden von Kugeln (beiläufig von der Grösse der menschlichen Blutkörperchen), welche sämmtlich nach wenigen Minuten einige lange Pseudopodien ausstreckten, kurz die Gestalt von jungen Amoeben annahmen. Leider gingen sie mir am folgenden Tage durch einen unglücklichen Zufall verloren; ich kann also nicht entscheiden, ob diese amoeboiden Wesen sich wieder zu Arcellinen entwickeln, oder ob sie vielleicht nur parasitische Gebilde waren. Nach Analogie anderer Beobachtungen möchte ich mich lieber für die erste Ansicht entscheiden.

6. Systematische Stellung. Die hyalinen, fingerförmörmigen Pseudopodien mit häufigen Vacuolen trennen unsere Thiere von der Gruppe der Foraminiferen. Desto besser schliessen sich dieselben den Rhizopoda lobosa Carpenter oder Rh. sphygmica Claus an, und zwar den Arcellinen. Zur letzteren Gruppe gehören die Gattungen Arcella, Pseudochlamys, Echinopyxis, Trinema, Euglypha etc., doch keiner dieser Genera vermag ich die hier beschriebenen Thierchen einzureihen, denn keines besitzt eine sphaerische, chitinöse und perforirte Hülle; Amphizonella hat freilich eine kuglige Chitinschale, doch ist dieselbe homogen und die Pseudopodien treten auf allen Seiten heraus.

Ich trenne diese neue marine Form also von den genannten nächstverwandten auf Grund der folgenden Diagnose:

Arcellina marina. Die kuglige Chitinschale ist geschichtet und gestreift, und trägt zahlreiche durchbohrte Wärzchen. Das Protoplasma umschliesst feine Körnchen, Kerne und Keimkugeln. Die Pseudopodien sind fingerförmig, hyalin, träge, ohne Körnchen, aber hie und da mit Vacuolen.

Ferner machte

Herr Dr. **Penzoldt**

folgende zwei Mittheilungen:

I. Ein experimenteller Beitrag zur Lehre vom Vesiculärathmen.

Die Entstehungsweise des vesiculären Athmungsgeräusches l von jeher der Erklärung grosse Schwierigkeiten verursacht. ch heutzutage besitzen wir noch keine hinlänglich gestützte l allgemein anerkannte Theorie dieses Phänomens. In den ırbüchern findet man deshalb gewöhnlich mehrere Erklärungs-

versuche aufgeführt und es wird dann diesem oder jenem mehr das Wort geredet. Die einen Forscher erklärten das Vesiculärathmen aus der Reibung der Luft gegen die Wände der feinen Bronchien und der Luftzellen, deren Contractionskraft sie überwinden muss (Skoda, Lännec). Andere meinten, das Geräusch sei nur als ein Wiederhall des Kehlkopfgeräusches in dem Bronchialbaum aufzufassen (Beau, Spittal). Wieder Andere liessen das Zellenathmen an dem Uebergange aus den feinsten Bronchien in die Infundibula als ein aus zahllosen Stenosengeräuschchen sich zusammensetzendes Geräusch durch Oscillation der Luftsäulen selbst entstehen (P. Niemeyer). Endlich wird die Ansicht vertreten, dass die Erscheinung auf die Schwingungen des gespannten Lungengewebes selbst, bei der Inspiration auf die Anspannung, bei der Exspiration, wenn vorhanden, auf die Abspannung desselben zu beziehen sei (Gerhardt).

In neuerer Zeit hat Baas [1]) in Worms wieder das Kehlkopfgeräusch als eigentliche Geräuschquelle für alle Athmungsgeräusche, also auch für das Vesiculärathmen bezeichnet und letzteres als eine Modification des ersteren aufgefasst. Er meint, dass das sich vergrössernde Schallwellenbett die Schallwellenfortfuhr enorm verlangsamen müsse, wodurch ein Verlust des Tonartigen entstehe, ein Geräusch von grösserer Tiefe sich bilde und sich durch die Lungensubstanz und Brustwand nach aussen hin verändere resp. abschwäche. Diese Anschauungen stützt Baas hauptsächlich durch Widerlegung der anderen Theorieen und durch Analogieen, welche den Erfahrungen des gewöhnlichen Lebens entnommen sind.

Die Auffassung, dass das Vesiculärathmen eine Modification des bronchialen Athmungs-, des Mund-Kehlkopf- und Bronchialgeräusches sei, schien mir plausibel und ich dachte mir, ob nicht diese Modification durch das Mitschwingen der normaler Weise gespannten Lungensubstanz bedingt sein könne. Ich glaubte die schon mehrfach, wie in dem Lehrbuch von Gerhardt hervorgehobene Parallele zwischen Bronchialathmen und tympanitischem Schall einer-, und dem Vesiculärathmen und dem nicht tympanitischen Schall andererseits in ähnlicher Weise heranziehen zu

---

1) Deutsch. Arch. f. klin. Med. IX, 316 und Deutsche Klinik 1871 Nr. 12. 14. 15.

dürfen. Beim Beklopfen der im Thorax befindlichen gesunden Lunge entsteht höchst wahrscheinlich durch schallerzeugendes Mitschwingen des gespannten Gewebes ein geräuschartiger Schall, während an der aus dem Thorax herausgenommenen, zusammengesunkenen Lunge, deren erschlaffte Wände nicht tönungsfähig sind, eine klangähnliche Schallerscheinung wahrgenommen wird. Ebenso wäre es denkbar, dass die Schwingungen, welche beim Durchtritt der Luft durch die Glottis und vielleicht auch durch die Bronchialverzweigungen entstehen, das Stenosengeräusch des Larynx und die Bronchialgeräusche, auch die gespannte Lungensubstanz in schallerzeugende Mitschwingung versetzen, während sie durch die erschlaffte Lunge unverändert einfach fortgeleitet werden. Damit würde dann die bekannte Erfahrung stimmen, dass man über der comprimirten Lunge das mehr klangartige Bronchialathmen, über der normalen eben die als Vesiculärathmen bezeichnete tiefere, mehr geräuschartige Schallerscheinung hört. Auch die Auscultation der Stimme liesse sich zum Vergleich anziehen, bei der man über dem normal gespannten Lungengewebe vollständig veränderten Schall wahrnimmt, während man über comprimirtem die Sprache ähnlich hört, wie am Mund des Sprechenden.

Diese Betrachtungen sollen keineswegs den Werth einer Theorie des Vesiculärathmens haben, sie sollen weiter nichts, als zeigen, wie ich auf ein Experiment geführt wurde, dessen Beschreibung ich folgen lasse. Man hält eine gut aufgeblasene Kalbslunge fest an die Larynxgegend eines Mannes und auscultirt nun mit dem luftdicht aufgelegten Ohr, während die Versuchsperson tief respirirt, durch die Lunge hindurch das Kehlkopfgeräusch. Alsdann hört man, am besten wenn man das andere Ohr zuhält, je nachdem man durch dünne oder dickere Lungenschichten hindurch auscultirt, entweder ein modificirtes, weniger hauchendes, weniger klanghaltiges, oder sogar ein als exquisites Vesiculärathmen zu bezeichnendes Athmungsg äusch. Diese Beobachtung wurde mir mehrfach von comp enter Seite, insbesondere von Herrn Professor Leube, v kommen bestätigt. Bei direct auf den Larynx aufgelegtem (r, beim Auscultiren durch eine Leber, welche zwischen dem I ynx der Versuchsperson und das Ohr des Beobachters interp irt war, oder endlich bei der Auscultation par distance wurde z Vergleich immer das ausgeprägte Bronchialathmen gehört. A h ein künstliches klangähnliches Stenosengeräusch, wel-

ches ich erzeugte, indem ich durch ein am Ende mit einem gabeligen Glasrohr verbundenen Gummischlauch mittelst eines Kautschukballons die Luft aus- und eintrieb, wird durch aufgeblasene Lunge ganz anders, als durch die Luft oder aufgelegte Lebersubstanz wahrgenommen. Die theoretische Erwartung, welche man nach dem früher Gesagten hätte hegen können, es möchte, solange die Lunge tympanitisch schallte, Bronchialathmen und erst sobald sie nach starkem Aufblasen nicht tympanitischen Schall gab, Vesiculärathmen durch dieselbe zu hören sein, hat sich nicht bestätigt.

Ich begnüge mich, dieses Experiment als einen Beitrag zur Lehre von der Entstehung des Vesiculärathmens mitzutheilen und ziehe noch keine definitive Schlüsse aus demselben, weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand mir vorbehaltend.

II. Durch Druck am Halse verstärkbare phonische Stimmbandparese bei Struma.

In einem Fall von Parese beider Glottiserweiterer, den ich vor einem Jahre veröffentlicht habe, konnte man durch Druck auf die vorhandene Struma in die Tiefe nach dem Verlauf des Recurrens die bestehende leichte Lähmung deutlich verstärken: man konnte sehen wie die Stimmbänder, welche vorher bei der Inspiration ruhig blieben oder sich nur wenig näherten, während des Drucks die Glottis verengten und dann ganz verschlossen. Diesen Versuch verwerthete ich in dem sonst im Ganzen wenig ausgesprochenen Fall mit zur Diagnose, indem ich mich auf folgende Erwägung stützte: Die Ursache der gewöhnlich bestehenden Parese der Glottiserweiterer war offenbar die Struma, welche zwar auf den Stamm des Recurrens drückte, aber nur die erweiternden Fasern lähmte; eine Möglichkeit, welche erwiesen ist. Ein allmählich sich steigernder Druck auf einen Nerven macht Lähmung ohne Zuckung: ein Satz, der der Physiologie entnommen ist. Also schliessen wir mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit: das erwähnte Experiment hat die leichte Lähmung der Erweiterer verstärkt und in Folge davon sind dann antagonistische Contractionen der Verengerer und Spanner eingetreten. Gegen diesen Schluss spricht sich Riegel[1]) neuerdings aus. „Er kann mit Rücksicht darauf, dass mechanische Reizungen des

1) Samml. klin. Vorträge von Volkmann. Nr. 95 pag. 790.

Nerven überhaupt, wie insbesondere elektrische, keineswegs in der Norm eine Cadaverstellung der Stimmbänder, sondern eine Phonationsstellung erzeugen, hierin nicht ein neues diagnostisches Mittel für die Lähmung der Erweiterer erkennen."

Dieser Einwand veranlasst mich erstens noch einmal darauf hinzuweisen, dass mein Experiment nothwendig nach dem Satz der allgemeinen Nervenphysiologie gedeutet werden muss: „Ein auf den Nerven oder Muskel ausgeübter Druck kann, wenn er sehr allmählich sich steigert, bis zur völligen Zermalmung des Gewebes gehen, ohne dass Zuckung entsteht" [1]). Selbst wenn aber der in meinem Falle ausgeübte Druck eine mit einer grösseren Geschwindigkeit applicirte mechanische Reizung gewesen wäre, dann hätte nur, ebenso wie auf einmaligen elektrischen Reiz, eine einmalige Zuckung, keine dauernde Contraction, resultiren können. Es handelte sich jedoch nicht um einen Stoss oder Schlag auf den Nerven, sondern eben um eine langsam ansteigende Compression, welche, solange sie anhielt, die Leitung in den schon vorher leicht gedrückten Fasern vollkommen aufzuheben im Stande war. Ueberdiess fehlt es ja nicht an Analogieen. Wir können es beim sogenannten Einschlafen der Beine täglich erfahren, dass bei Druck auf den Ischiadicus oder Popliteus unsere Muskeln der unteren Extremität vorübergehend paretisch werden. Nie wird man dabei Tetanus auftreten sehen. Die motorischen Fasern können demnach durch einen allmählich einwirkenden Druck vorübergehend in ihrer Leitungsfähigkeit beeinträchtigt werden, ohne dass Zuckungen auftreten. Die bei gleichem Druck wahrzunehmenden Empfindungserscheinungen zeigen uns jedoch, dass in der Nervenfaser durch die Compression gleichzeitig auch Reizungsvorgänge erregt werden. Dieselben lösen aber, wenn sie in centripetalen Fasern vorgehen, an den Ganglienzellen Empfindung aus, während sie, in den centrifugalen sich abspielend, noch keine Zuckung der zugehörigen Muskeln zu veranlassen im Stande sind. In derselben Weise wie die Resultate der Druckreizung centripetaler Fasern, ird z. B. auch der Herzstillstand, jene Reizungserscheinung bei ompression des Vagus am Halse, als an einem zwischen zwei entren verlaufenden Nerven bewirkt, welche nur scheinbar mit r Deutung meines Experiments nicht stimmen, seine Erklärung iden.

1) Wundt, Lehrbuch der Physiologie, Erlangen 1873 pag. 505.

Zweitens aber hat mich der Widerspruch Riegel's angeregt, jenes Symptom weiter und zwar überhaupt bei strumösen Stimmbandparesen zu prüfen. Die Gelegenheit bot sich bald. Ein junges Mädchen, gegenwärtig auf der hiesigen Klinik befindlich, leidet seit einem halben Jahr, indem gleichzeitig ihr schon früher etwas stärkerer Hals auffallend rasch an Umfang zunahm, an zuweilen sich bis zur Aphonie steigernder Heiserkeit. Bei der laryngoskopischen Untersuchung findet sich eine geringere Beweglichkeit des linken Stimmbandes beim Phoniren und in Folge dessen ein unvollkommener Glottisverschluss (es bleibt eine dreieckige Spalte nach links von der Medianlinie). Ausserdem trägt die anämische, sonst aber gesunde Patientin eine doppelseitige ziemlich weiche Struma (Halsumfang 35 Cm.). Gerade über der Fossa jugularis etwas nach links von der Mittellinie, etwa dem linken Rande der Trachea entsprechend, liegt ein wallnussgrosser etwas härterer Knoten. Lässt man nun die Kranke zählen und drückt dann auf den eben erwähnten Knoten langsam in die Tiefe nach der linken Seite der Trachea zu, so wird die Stimme während des Drucks deutlich heiserer als sie vorher war, wie ich sehr häufig demonstriren konnte. Im laryngoskopischen Bilde sieht man, so lange der Druck dauert, die Beweglichkeit des paretischen Stimmbandes beim Intoniren noch mehr abnehmen. Es ist dies also ein Fall von strumöser phonischer Stimmbandparese, in welchem gerade wie in jenem von leichter Lähmung der Glottiserweiterer, durch Druck auf die Struma und dadurch mittelbar auf den Nerven die Parese verstärkt werden konnte.

Sitzung vom 6. März 1876.

Herr Prof. **Klein** in München

hatte die folgende Abhandlung eingeschickt:

Ueber eine gewisse Gattung partieller Differential-Gleichungen zweiter Ordnung.

Von

A. V. Bäcklund

in Lund.

In dem Aufsatze „Ueber Flächentransformationen“ im

9. Bande der Mathematischen Annalen habe ich u. A. eine Classe mehrdeutiger Flächentransformationen von folgender Form:

$$\text{(A)}\qquad \begin{aligned} X &= F_1\,(z\;x\;y\;p\;q), \\ Y &= F_2\,(\qquad\qquad), \\ Z &= F_3\,(\qquad\qquad), \end{aligned}$$

$$P = \frac{u + u_1 r + u_2 s + u_3 t + u_4(rt - s^2)}{w + w_1 r + w_2 s + w_3 t + w_4(rt - s^2)}$$

$$Q = \frac{v + v_1 r + v_2 s + v_3 t + v_4(rt - s^2)}{w + w_1 r + w_2 s + w_3 t + w_4(rt - s^2)}$$

erwähnt und von denselben bemerkt *), dass sie die partiellen Differential-Gleichungen erster Ordnung $F(ZXYPQ) = 0$ in solche Gleichungen zweiter Ordnung überführen, die intermediäre Integrale mit zwei willkürlichen Constanten besitzen **). Später fand ich, dass eine jede Flächentransformation von der Form:

$$\text{(B)}\qquad \begin{aligned} X &= F_1(zxypqrst), \\ Y &= F_2(\qquad\qquad), \\ Z &= F_3(\qquad\qquad), \end{aligned}$$

welche für P, Q Ausdrücke unabhängig von den dritten Differentialquotienten von z liefert, also giebt

$$\begin{aligned} P &= \Phi_1(zxypprst), \\ Q &= \Phi_2(\qquad\qquad), \end{aligned}$$

nothwendig von solchen Gleichungen 2. O. $F = c$, $F_1 = c$, $F_2 = c$, die intermediäre Integrale besitzen: $f(zxypq\lambda\mu) = 0$, abhängt. — Damit war meine Aufmerksamkeit auf die Gleichungen dieser Art gelenkt worden, und die folgenden Zeilen sollen den Gang und die Resultate der erfolgenden Untersuchung angeben. Wenn ich jetzt dieselben nur für den Fall zweier unabhängiger Variablen darlege, muss ich

---

*) Die Transformation (A) wird auch von Paul du Bois-Reymond in der Arbeit „Beiträge zur Interpretation der part. Differentialgleichungen" Leipzig 1864, S. 173 erörtert.

**) Dass für eine jede Gleichung 2. O., die ∞^2 erste Integrale $(zxypq\lambda\mu) = 0$ besitzt, auch die Enveloppe einfach unendlich vieler dieser ntegrale ein erstes Integral ausmacht, folgt daraus, dass die Enveloppe mit iner jeden der umhüllten $f(\lambda\varphi(\lambda)) = 0$ in einem gemeinsamen Werthesysteme xyzpq) auch alle unendlich benachbarte $(x + dx \,.\,.\, q + dq)$ gemeinsam hat. Eine Flächencalotte $(x \,.\,.\, qx + dx \,.\,.\, q + dq)$ ist aber einem Werthesysteme xyzpqrst) äquivalent. Diese Werthesysteme sind daher für die Enveloppe nd für die Umhüllten gemein.

doch nicht unbemerkt lassen, dass für Räume höherer Dimensionen das entsprechende Problem sich in ganz derselben Art erledigt.

I.

1. Durch eine partielle Differentialgleichung 2. Ordnung:

(1) $$F(zxypqrst) = 0$$

wird zu jedem (zxypq) eine zweifache Schaar von (rst) zugeordnet. Wenn (1) insbesondere eine Gleichung mit dem intermediären Integrale

(2) $$f(zxypq\lambda) = \mu$$

darstellt, so muss die zu einem jeden (zxypq) zugeordnete zweifache Schaar von (rst) aus ∞^1 Büscheln zusammengesetzt sein, nämlich aus den durch (2) bestimmten Büscheln:

(3) $$\begin{aligned} f'(x) + pf'(z) + f'(p)r + f'(q)s &= 0 \\ f'(y) + qf'(z) + f'(p)s + f'(q)t &= 0. \end{aligned}$$

Dies führt, wenn rst als Punktcoordinaten XYZ eines Raumes R'_3 aufgefasst werden, zum folgenden Satze:

Soll $F(zxypqrst) = 0$ ein intermediäres Integral mit zwei willkürlichen Constanten besitzen, so muss $F(zxypqXYZ) = 0$ eine Linienfläche in R'_3 bedeuten, und zwar eine Linienfläche des speciellen Complexes *)

(4) $$\varrho\tau - \sigma^2 = 0,$$

wenn $\varrho\sigma\tau$.. homogene Coordinaten einer Geraden:

$$\begin{aligned} \tau X &= \varrho Z + \ldots \\ \tau Y &= \sigma Z + \ldots \end{aligned}$$

bezeichnen **).

Hierdurch ist aber $F = 0$ keineswegs vollständig charakterisirt.

---

*) bestehend aus allen Geraden, die einen unendlich entfernten Kegelschnitt treffen.

**) Die durch die Transformation (A) der Einleitung begründeten Gleichungen 2. O. $F(ZXYPQ) = 0$ repräsentiren in R'_3 Linienflächen, die einer gewissen Congruenz (mit zxypq als Parametern) des Complexes (4) gehören.

2. Die Gleichungen der ∞^3 Geraden des Complexes (4) sind von der Form:

$$X = mY + \mu, \quad (5)$$
$$Y = mZ + \nu,$$

wo $m\mu\nu$ willkürliche, die einzelnen Complexlinien bestimmende Parameter sind. Diese wenden wir statt $\varrho\sigma\tau$ . . als Coordinaten der Complexlinien an. — Eine jede Linienfläche des Complexes (4) wird durch zwei Gleichungen in $m\mu\nu$ dargestellt; — die durch eine Gleichung (1) der supponirten Natur repräsentirte Linienfläche insbesondere durch zwei solche Gleichungen:

$$A(zxypqm\mu\nu) = 0,$$
$$B(\qquad\qquad) = 0,$$

welche, indem man $m\mu\nu$ derartige Werthe beilegt, dass (3) und (5) identisch werden, in zwei partielle Differential-Gleichungen 1. O. in $zxypq$ als Variablen übergehen, die ∞^2 gemeinsame Lösungen besitzen.

3. Es ergiebt sich also folgende Regel zur Construction von Gleichungen (1) der fraglichen Art.

Regel. Es wird beliebig eine Gleichung genommen:

$$A(zxypqm\mu\nu) = 0. \quad (A)$$

Diese wird durch Vertauschung von

$$xyzpq$$

mit

$$x_1 x_2 x_3 \zeta x_4$$

und durch die Substitutionen

$$m = p_4 \quad \mu = p_1 + \zeta p_3 \quad \nu = p_2 + x_4 p_3, \quad (a)$$

wo $p_i = \dfrac{d\zeta}{dx_4}$, in eine partielle Differential-Gleichung 1. O. mit den vier x als unabhängigen Variablen verwandelt.

Man bestimme sodann in der gewöhnlichen Weise zwei Gleichungen:

$$\varphi(\zeta x_1 x_2 x_3 x_4 p_1 p_2 p_3 p_4) = 0, \quad (6)$$
$$\psi(\qquad\qquad) = 0, \quad (7)$$

die mit einander und mit der partiellen Gleichung 1. O. (A) in Involution liegen. Aus (a) (6) (7) werden $p_1 \,.\,.\, p_4$ eliminirt. Die resultirende Gleichung

(B) $$B(zxypqm\mu\nu) = 0$$
bestimmt in Verein mit (A) eine Linienfläche, deren Gleichung in Punktcoordinaten XYZ sei:
$$F(zxypqXYZ) = 0.$$
Dann ist
$$F(\ldots\ldots rst) = 0$$
eine Gleichung der vorgeschriebenen Art, eine Gleichung mit einem intermediären Integrale mit zwei willkürlichen Constanten.

Denn (A) (B) (7) haben Lösungen zur grösstmöglichen Zahl gemein und das sind ∞^2 gemeinsame Lösungen $[f(zxypq) = 0]$.

4. **Satz.** Wenn eine Gleichung (1) der obigen Art gegeben ist, geht die Lösung derselben in folgender Weise hervor *). Man drücke die Linienfläche $F(zxypqXYZ) = 0$ in Liniencoordinaten $m\mu\nu$ aus:
$$A(\zeta x_1 \ldots x_4 m\mu\nu) = 0,$$
$$B(\qquad\qquad) = 0,$$
(wo die Buchstabenvertauschung der vorangehenden Nummer benutzt ist), durch die Substitutionen (a) werden diese Gleichungen in partielle Differential-Gleichungen 1. O. verwandelt. Als solche betrachtet besitzen sie mit der Gleichung
$$[AB] = 0$$
gemeinsame Lösungen zur grösstmöglichen Zahl. In der gewöhnlichen Weise werden diese bestimmt, — und damit sind die intermediären Integrale gefunden.

5. Nachdem eine Gleichung $\psi(\zeta xp) = 0$ [lass sein $[AB]=0$] aufgestellt ist, die mit $A = 0$, $B = 0$ die ∞^2 gesuchten Lösungen gemeinsam hat, findet man diese Lösungen selbst entweder, nach einer vom Herrn Lie angegebenen Methode, durch die vollständige Lösung einer partiellen Differentialgleichung 1. O. mit zwei unabhängigen Variablen, oder durch Bestimmung nach der Verfahrungsweise des Herrn Adolph Mayer, eines Integrals $U = c$ des Systems

*) Durch irgend eine der zwei von Herrn Darboux in den Comptes Rendus Bd. LXX angegebenen Integrationsmethoden wird die Lösung dieser Gleichung ebenfalls erzielt. (Eine Arbeit von Herrn Darboux im Journal de l'Ecole Normale 1870, kann ich nicht citiren, da sie mir nicht zugänglich ist.)

$$[AU] = 0, \quad [BU] = 0, \quad [\psi U] = 0$$

und nachherige Integration einer gewöhnlichen Differentialgleichung mit zwei Variablen. —

Seien $U_1 = c$, $U_2 = c$, $U_3 = c$ drei von einander unabhängige*) Integrale dieses Systems, und werden, vermittelst $\psi = 0$ und der Gleichungen (a) der 3. Nummer, die p aus diesen Gleichungen eliminirt, so kommen drei Gleichungen:

$$U_1(zxypqm\mu\nu) = c,$$
$$U_2(\quad\quad) = c,$$
$$U_3(\quad\quad) = c; —$$

und zwar besitzt jede derselben, als partielle Differential-Gleichung 1. O. aufgefasst, mit $A = 0$, $B = 0$ ∞^1 Integrale gemeinsam.

Satz. Die allgemeinste Form einer partiellen Differential-Gleichung 2. O. mit einem ersten Integrale mit zwei willkürlichen Constanten, die mit einer gegebenen solchen, definirt durch die Gleichungen:

(A) $$A(zxypqm\mu\nu) = 0,$$
(B) $$B(\quad\quad) = 0$$

einfach unendlich viele gemeinsame erste Integrale besitzt, ist durch ein Gleichungssystem begründet, das mit Zuhülfenahme der Gleichungen (A), (B) stets in die Form reducirbar ist:

$$A = 0, \quad \varphi(U_1\ U_2\ U_3) = 0.$$

6. **Bemerkung.** Die Gleichungen 2. O. der Transformation (B) der Einleitung $X = c$, $Y = c$, $Z = c$ besitzen ein gemeinsames erstes Integral **); die Gleichungen $X = c$, $Q = c$ resp. $Y = c$, $P = c$ einfach unendlich viele gemeinsame Integrale.

II.

7. Die von der Gleichung 2. O. bestimmte Linienfläche würde zwei einander schneidende Schaaren von Generatricen,

---

*) mehr giebt es nicht.

**) Umgekehrt: durch irgend drei Gleichungen 2. O. $F_1 = c$, $F_2 = c$, $F = c$ dieser Eigenschaft wird eine Transformation (B) begründet.

beide Schaaren dem Complexe (4) angehörend, besitzen können. In diesem Falle würde die Linienfläche eine Fläche zweiten Grades sein, und weil die beiden Generatricen-Schaaren dem Complexe (4) angehören sollen, also der Asymptotenkegel der Fläche ein Complexkegel ist:

$$(X - X_0)(Z - Z_0) - (Y - Y_0)^2 = 0,$$

so müsste die Gleichung der Linienfläche nothwendig die Form haben:

$$AX + BY + CZ + D(XZ - Y^2) + E = 0,$$

und die fragliche Gleichung 2. O. also die folgende:

(8) $$Ar + Bs + Ct + D(rt - s^2) + E = 0,$$

wo A . . . E Funktionen von xyzpq bedeuten.

8. Von Gleichungen dieser Form gilt Folgendes. Wenn ein intermediäres Integral $f(zxypq) = c$ existirt, entsprechend einer Erzeugenden $(m\mu\nu)$, und ein intermediäres Integral $\varphi(zxypq) = c$, entsprechend einer Erzeugenden $(m'\mu'\nu')$ der anderen Art, so müssen die beiden Integralgleichungen mit einander in Involution liegen.

Denn, sollen sich zwei Complexlinien $(m\mu\nu)$, $(m'\mu'\nu')$ treffen, so muss

$$(m' - m)(\mu - m'\nu - \mu' + m\nu') = 0.$$

Hier drückt $m' - m = 0$ die Bedingung des Parallelismus der beiden Geraden, $\mu - m'\nu - \mu' + m\nu' = 0$ die Bedingung des Schneidens derselben im Endlichen aus. Letztere Bedingung geht aber durch die Substitutionen (a) der N. 3:

$$m = -\frac{f'(q)}{f'(p)},\quad \mu = -\frac{f'(x) + pf'(z)}{f'(p)},\quad \nu = -\frac{f'(y) + qf'(z)}{f'(p)}$$

$$m' = -\frac{\varphi'(q)}{\varphi'(p)},\quad \mu' = \ldots \qquad \nu' = \ldots$$

in die bekannte Involutionsbedingung

$$[f\varphi] = 0$$

über.

9. Wenn es zwei erste Integrale giebt, $u = C$, $v = C$, die zweien Erzeugenden derselben Art entsprechen, so muss auch

eine arbiträre Funktion von $(uv) = 0$

eine erste Integralgleichung ausmachen. —

Denn seien $(m_0\mu_0\nu_0)$, $(m_1\mu_1\nu_1)$ die beiden Erzeugenden, entsprechend $u = C$, $v = C$. Durch dieselben kann nur eine einzige Linienfläche (8) hindurchgelegt werden, und alle übrigen

Erzeugenden derselben Art sind durch die Coordinaten gegeben:

$$m = \frac{m_0 + \lambda m_1}{1 + \lambda}, \quad \mu = \frac{\mu_0 + \lambda \mu_1}{1 + \lambda}, \quad \nu = \frac{\nu_0 + \lambda \nu_1}{1 + \lambda}.$$

Diese Geraden werden aber durch die Gleichungen $F(uv)=0$ dargestellt.

Für eine gegebene Gleichung (8) wird man immer nach den Nummern 3., 4. hinsichtlich der Existenz oder Nicht-Existenz einer solchen Lösung entscheiden können, sowie, im Falle ihrer Existenz, dieselbe (s. N. 5.) von der Lösung einer partiellen Differential-Gleichung 1. O. mit zwei unabhängigen Variablen und zwei willkürlichen Parametern abhängig machen..

10. Die Gleichung 2. O. könnte die Form haben:

$$Ar + Bs + Ct + E = 0.$$

Dann ist die Linienfläche in zwei unendlich entfernte Punkte und in eine durch dieselben gehende Ebene ausgeartet. Als Erzeugende der Fläche fungiren die beiden in der Ebene verlaufenden, nach den beiden Punkten hin gerichteten Schaaren von parallelen Linien. Wie vorher: Wenn zwei erste Integrale, entsprechend zweien Linien der beiden Schaaren, existiren, dann liegen sie mit einander in Involution; wenn ein vollständiges erstes Integral, d. h. ein solches, dass alle Geraden der einen Schaar umfasst, existirt, dann ist dasselbe von der Form:

$$\varphi(uv) = 0,$$

wo φ eine willkürliche Funktion bedeutet.

Wie in diesem Falle die Lösung der linearen Gleichung zu finden ist, folgt aus N. 4.

Zu dem jetzt Auseinandergesetzten füge ich noch hinzu folgende Bemerkung über diejenigen Differential-Gleichungen 2. O., die nicht der obigen Gattung angehören, aber doch, wenn rst als Punktcoordinaten eines R'_3 gedeutet werden, Linienflächen des Complexes (4) in diesem R'_3 repräsentiren.

Sei vorgelegt eine solche Gleichung, die dann von irgend einem Gleichungssysteme:

$$F(zxypqm\mu\nu) = 0,$$
$$\Phi(\qquad\qquad) = 0$$

bedingt ist, und setzen wir voraus, dass dieselbe kein inter-

mediäres Integral besitzt. — Bedienen wir uns, anstatt dreier Liniencoordinaten $m\mu\nu$, vier homogener $mn\mu\nu$ *), wodurch unsere Gleichungen in die homogenen

(A′) $F(zxypqmn\mu\nu) = 0,$

(B′) $\Phi(\qquad) = 0$

übergehen, und führen ein:

$m = f'(p),\quad n = f'(q),\quad \mu = f'(x) + pf'(z),\quad \nu = f'(y) + qf'(z),$

so giebt es, nach der Voraussetzung, keine gemeinsame Lösung $f = 0$ der beiden Gleichungen (A′) (B′).

Nun aber setze man:

$$m = \varphi'(p) + \lambda\psi'(p),\quad n = \varphi'(q) + \lambda\psi'(q),$$
$$\mu = \varphi'(x) + p\varphi'(z) + \lambda[\psi'(x) + p\psi'(z)],$$
$$\nu = \varphi'(y) + q\varphi'(z) + \lambda[\psi'(y) + q\psi'(z)],$$

wo φ eine beliebige Funktion von xyzpq bezeichnet.

Durch Elimentation von λ aus den so umgeformten Gleichungen (A′) (B′) resultirt eine Gleichung 1. O. zur Bestimmung von ψ. Sei $\psi = C$ ein Integral dieser Gleichung. — Die beiden Gleichungen

(C) $$\varphi = C$$
$$\psi = C$$

bestimmen in dem Sinne ein Integralsystem der partiellen Gleichung 2. O. [(A′) (B′)], dass die Streifen:

$dx = \varrho[\varphi'(p) + \lambda\psi'(p)],\quad dy = \varrho[\varphi'(q) + \lambda\psi'(q)],\quad dz = pdx + qdy,$

$$dp = -\varrho\Big[\varphi'(x) + p\varphi'(z) + \lambda[\psi'(x) + p\psi'(z)]\Big],$$
$$dq = -\varrho\Big[\varphi'(y) + q\varphi'(z) + \lambda[\psi'(y) + q\psi'(z)]\Big]$$

(φ willkürlich, λ eine durch φ, ψ und (A′) oder (B′) bestimmte Funktion von xyzpq)

Integrale, d. h. Mannigfaltigkeiten, zusammengesetzt aus ∞^2 vereinigt liegenden Elementen (zxypqrst), der partiellen Gleichung 2. O. ausmachen, oder Contaktcharakteristiken der Integralflächen dieser Gleichung bilden.

Denn alle rst, die den Gleichungen genügen:

$$dp = rdx + sdy,$$
$$dq = sdx + tdy,$$

genügen nunmehr ebenfalls der partiellen Gleichungen 2. O. —

*) in denen die Gleichungen der Complexlinien werden:

$$mX + nY + \mu = 0,$$
$$mY + nZ + \nu = 0.$$

Im Falle eines Involutionssystems (C) werden die obigen Contaktcharakteristiken Streifen gemeinsamer Elemente dieser Gleichungen $\varphi = C$, $\psi = C$ und also werden die gemeinsamen Integralflächen letzterer Gleichungen Integralflächen der partiellen Differential-Gleichung 2. O. — Die Probleme der Auffindung von Integralflächen der letzteren Gleichung und der Herleitung von zum Systeme (A'), (B') gehörigen involutorischen Gleichungspaaren (C) sind also äquivalente Probleme.

Hierauf sprach

Herr Prof. **Lommel**

Ueber die Interferenz des gebeugten Lichtes.

Vierte Mittheilung.

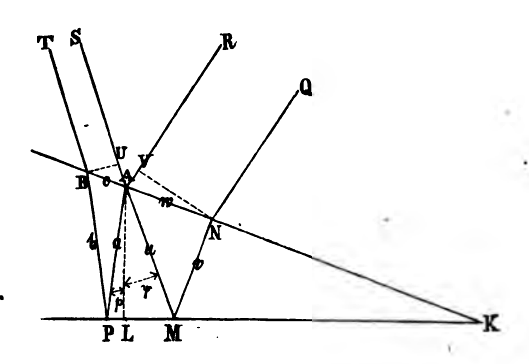
X.

In den vorhergehenden Abschnitten (VI—IX) haben wir uns mit Ringsystemen beschäftigt, welche sich zeigen, wenn die getrübte und die spiegelnde Fläche irgend einen Winkel miteinander bilden. Befindet sich Luft zwischen den beiden Flächen, so ist mit Rücksicht auf das in VI aufgestellte Prinzip, dass nur ein einziger Punkt der getrübten Fläche für die Gangunterschiede maassgebend ist, leicht einzusehen, dass die im II. Abschnitt gegebene einfache Theorie auch in diesem Falle unverändert ihre Geltung behält, und dass namentlich die Ringe auch bei geneigten Flächen genau kreisförmig sein müssen.

Ist jedoch der Zwischenraum der beiden zu einander geneigten Flächen mit einer lichtbrechenden Substanz ausgefüllt, wie bei dem im VI. Abschnitt beschriebenen Versuch mit einem Prisma, so erscheinen die Ringe nicht mehr kreisförmig, sondern oval. Um auch diesen Fall zu umfassen, bedarf die Theorie einer Erweiterung, welche im Folgenden gegeben werden soll.

In der beigegebenen Figur stelle BKP den Hauptschnitt eines Prismas vor, dessen brechender Winkel α und dessen Brechungsverhältniss μ sei. Ein einfallender Strahl SA werde an dem Staubtheilchen A der Vorderfläche nach AM gebeugt, an der Hinterfläche nach MN zurückgeworfen, und trete, nachdem er in dem Punkte N der Vorderfläche eine Brechung er-

litten, nach NQ aus. Ein zweiter mit SA parallel einfallender Strahl TB treffe, nachdem er an der Vorderfläche in B gebrochen, und an der Hinterfläche in P reflectirt worden, auf dasselbe Staubtheilchen A. Unter den gebeugten Strahlen, zu welchen er Anlass gibt, wird sich einer, AR, befinden, welcher mit dem Strahl NQ parallel ist und daher mit ihm in der Brennebene des Objectivs interferirt. Es handelt sich also darum, den Gangunterschied δ der beiden Strahlen AR und NQ zu ermitteln.



Obgleich die Figur in der Ebene des Hauptschnitts ausgeführt ist, so beziehen sich doch die folgenden Betrachtungen durchaus auf den Verlauf der Strahlen im Raume, und die Zeichnung ist demnach nur als Projection des Strahlencomplexes auf die Ebene eines Hauptschnittes aufzufassen. So nehmen wir z. B. an, dass der Strahl AM in einer beliebigen durch die zur Hinterfläche Normalen AL gehenden Ebene liege, und in dieser Ebene mit AL den Winkel ψ bilde. Diese Ebene, welche das Dreieck AMN enthält, dessen Seiten der Reihe nach mit u, v, w bezeichnet werden sollen, stellt einen schiefen Schnitt des Prismas vor, dessen in der Kante K zusammenlaufende Schenkel einen Winkel γ ($< \alpha$) mit einander bilden. Der gebrochene Strahl NQ tritt aus der Ebene dieses schiefen Schnittes heraus, und darum ist auch die Ebene QNAR, welche durch die beiden interferirenden Strahlen gelegt ist, von der

Ebene des Dreiecks AMN verschieden. Ebenso nehmen wir an, dass das Dreieck APB, dessen Seiten der Reihe nach a, b, c heissen mögen, in einem zweiten durch AL gelegten schiefen Schnitt, dessen Schenkel sich in der Kante K unter dem Winkel β begegnen, enthalten sei; der Winkel, welchen der Strahl PA mit AL bildet, werde mit φ bezeichnet. Natürlich ist alsdann auch die Ebene SABT, welche durch die beiden einfallenden Strahlen geht, von der Ebene des Dreiecks APB verschieden zu denken.

Fällt man nun von den Punkten B und N aus resp. die Geraden BU und NV senkrecht auf die Strahlen SA und AR, so ist der gesuchte Gangunterschied

$$\delta = \mu \,.\, BP + \mu \,.\, PA + AV - (UA + \mu \,.\, AM + \mu \,.\, MN),$$

oder, wenn man die spitzen Winkel, welche die Strahlenrichtungen SA und NQ resp. mit den Linien AB und AN (im Raume gedacht) bilden, mit ϑ und χ bezeichnet

$$\delta = \mu b + \mu a + w \cos\chi - (c \cos\vartheta + \mu u + \mu v),$$

oder in etwas anderer Anordnung

$$\delta = \mu(a + b) - c \cos\vartheta - \mu(u + v) + w \cos\chi.$$

Bezeichnet man die von A auf die Hinterfläche des Prismas gefällte Senkrechte AL mit d, so ist

$$a = \frac{d}{\cos\varphi} \text{ und } u = \frac{d}{\cos\psi};$$

und da in dem Dreiecke APB die den Seiten a, b, c der Reihe nach gegenüberliegenden Winkel

$$90^0 - \beta - \varphi,\quad 90^0 + \beta - \varphi,\quad 2\varphi$$

sind, und ebenso in dem Dreieck AMN den Seiten u, v, w resp. die Winkel

$$90^0 + \gamma - \psi,\quad 90^0 - \gamma - \psi,\quad 2\psi$$

gegenüberliegen, so hat man

$$b = a \,.\, \frac{\cos(\beta - \varphi)}{\cos(\beta + \varphi)} = \frac{d}{\cos\varphi} \,.\, \frac{\cos(\beta - \varphi)}{\cos(\beta + \varphi)},$$

$$c = a \,.\, \frac{\sin 2\varphi}{\cos(\beta + \varphi)} = \frac{2d \sin\varphi}{\cos(\beta + \varphi)},$$

$$v = u \,.\, \frac{\cos(\gamma + \psi)}{\cos(\gamma - \psi)} = \frac{d}{\cos\psi} \,.\, \frac{\cos(\gamma + \psi)}{\cos(\gamma - \psi)},$$

$$w = u \,.\, \frac{\sin 2\psi}{\cos(\gamma - \psi)} = \frac{2d \sin\psi}{\cos(\gamma - \psi)}.$$

Führt man diese Werthe oben ein, so ergibt sich nach geeigneter Reduction

$$\delta = \frac{2d}{\cos(\beta+\varphi)}(\mu \cos\beta - \sin\varphi \cos\vartheta) - \frac{2d}{\cos(\gamma-\psi)}(\mu\cos\gamma - \sin\psi\cos\chi)$$

Die Winkel ϑ und χ bestimmen sich leicht, wenn man das Brechungsgesetz in einer Form anwendet, auf welche zuerst Matzka *) aufmerksam gemacht hat. Es ist nämlich das Verhältniss der Cosinus der beiden spitzen Winkel, welche der einfallende und der gebrochene Strahl mit irgend einer in der Trennungsebene gezogenen Geraden bilden, stets gleich dem Brechungsverhältniss. Daraus folgt in unserem Falle

$$\cos\vartheta = \mu\cos(90^0 - \beta - \varphi) = \mu\sin(\beta+\varphi)$$

und

$$\cos\chi = \mu\cos(90^0 + \gamma - \psi) = \mu\sin(\psi - \gamma).$$

Nach Einsetzung dieser Werthe ergibt sich

$$\begin{aligned}\mu\cos\beta - \sin\varphi\cos\vartheta &= \mu(\cos\beta - \sin\varphi\sin(\beta+\varphi))\\ &= \mu\cos\varphi\cos(\beta+\varphi)\end{aligned}$$

und ebenso

$$\begin{aligned}\mu\cos\gamma - \sin\psi\cos\chi &= \mu(\cos\gamma - \sin\psi\sin(\psi-\gamma))\\ &= \mu\cos\psi\cos(\gamma-\psi).\end{aligned}$$

Man erhält daher schliesslich

$$\delta' = 2\mu d(\cos\varphi - \cos\psi)$$

oder auch

$$\text{I.} \qquad \delta = 4\mu d(\sin^2\tfrac{1}{2}\psi - \sin^2\tfrac{1}{2}\varphi).$$

Die durch ein Prisma hervorgebrachten Ringe befolgen demnach genau das nämliche Gesetz wie die einer planparallelen Platte, d. h. die Strahlen gleichen Gangunterschiedes sind innerhalb des Prismas zur Normalen der spiegelnden Hinterfläche ringsum gleich geneigt. Man könnte dieses Ergebniss auch dadurch ausdrücken, dass man sagt, die Ringe seien innerhalb des Prismas noch genaue Kreise mit gemeinschaftlichem Mittelpunkt auf der Normale der Hinterfläche und gewinnen ihre ovale Gestalt erst durch die Brechung beim Austritt aus der Vorderfläche.

Um diese Gestalt genauer zu erforschen, ist es daher not

*) Matzka, Interessante Abänderung des Ausspruchs des Gesetzes d gewöhnlichen Lichtbrechung. Grunert's Archiv XXXIV, S. 316.

wendig, die Strahlen auch auf ihrem Wege ausserhalb des Prismas zu verfolgen.

Bezeichnen wir wie vorher mit ψ den Winkel, den ein beliebiger Strahl innerhalb des Prismas mit der Normalen der Hinterfläche einschliesst, und mit ξ den Winkel, welchen die durch ihn und die Normale gelegte Ebene mit dem Hauptschnitt des Prismas bildet, so bestimmt sich der von diesem Strahl mit der Normale der Vorderfläche gebildete Winkel σ (d. i. sein Einfallswinkel an dieser Fläche) durch die Gleichung

$$1)\quad \cos\sigma = \cos\alpha\cos\psi + \sin\alpha\sin\psi\cos\xi,$$

wenn α den brechenden Winkel des Prismas bezeichnet. In der durch den Strahl und diese Normale gelegten Brechungsebene, welche mit dem Hauptschnitt den Winkel η einschliesst, bildet der austretende Strahl mit der Normalen den durch das Brechungsgesetz

$$2)\quad \sin\tau = \mu\sin\sigma$$

bestimmten Winkel τ. Wie nun der im Innern des Prismas verlaufende Strahl durch den Winkel ψ auf die Normale der Hinterfläche bezogen war, so beziehen wir jetzt den austretenden Strahl auf diejenige Richtung, welche diese Normale annehmen würde, wenn sie gleich einem Lichtstrahl an der Vorderfläche gebrochen würde. Diese Richtung fällt in den Hauptschnitt und bildet mit dem Lothe der Vorderfläche einen Winkel α', welcher durch die Gleichung

$$\sin\alpha' = \mu\sin\alpha$$

gegeben wird. Wird nun der Winkel, welchen der austretende Strahl mit dieser Richtung, d. i. mit der gebrochenen Normalen der Hinterfläche, einschliesst, durch ϱ, und durch ω derjenige Winkel bezeichnet, unter welchem die durch den Strahl und die gebrochene Normale gelegte Ebene zum Hauptschnitt geneigt ist, so besteht zwischen dem Winkel τ und den zuletzt eingeführten Winkeln die Gleichung

$$3)\quad \cos\tau = \cos\alpha'\cos\varrho + \sin\alpha'\sin\varrho\cos\omega.$$

Ausserdem ergeben sich aus den beiden sphärischen Dreiecken, welche zu den Gleichungen (1.) und (3.) geführt haben, und welche ersichtlich den Winkel η gemeinschaftlich besitzen, noch die beiden Beziehungen

$$\sin\psi\sin\xi = \sin\sigma\sin\eta,$$
$$\sin\varrho\sin\omega = \sin\tau\sin\eta,$$

welche nach Elimination von η und unter Berücksichtigung von (2.) die Gleichung

$$4)\quad \sin\varrho \sin\omega = \mu \sin\psi \sin\xi$$

liefern.

Eliminirt man nun aus den vier Gleichungen (1.—4.) die drei Grössen ξ, σ und τ, so erhält man eine Gleichung zwischen den sphärischen Polarcoordinaten ϱ und ω, welche die Gleichung derjenigen Curve ist, in welche sich der Kreis vom Radius ψ durch die Brechung verwandelt. Diese Gleichung lautet

$$\text{II.}\quad \begin{aligned} & 4\mu^2 \sin^2\alpha(N^2 \sin^2\varrho - \mu^2 \cos^2\alpha \sin^2\psi) \\ & - \sin 2\alpha' \sin 2\varrho \cos\omega\Big((N^2 - \sin^2\alpha') \sin^2\varrho - \mu^2 \cos 2\alpha \sin^2\psi\Big) \\ & + \Big((N^2 - \sin^2\alpha') \sin^2\varrho + \mu^2 \sin^2\psi\Big)^2 \\ & - 4\mu^2 \cos^2\alpha(\cos^2\alpha' - \sin^2\alpha' \cos^2\omega) \sin^2\psi \sin^2\varrho \\ & - \sin^2 2\alpha' \sin^4\varrho \cos^2\omega = 0; \end{aligned}$$

darin ist

$$N^2 = \cos^2\alpha \sin^2\omega + \cos^2\alpha' \cos^2\omega,$$

und α' wird durch die Gleichung

$$\sin\alpha' = \mu \sin\alpha$$

bestimmt.

Obwohl diese Gleichung keineswegs einfach ist, so lässt sich doch aus ihr für den vorliegenden Fall, in welchem die Winkel ϱ und ψ sehr klein sind, die Gestalt des Curvensystems mit Leichtigkeit erkennen. In der obigen Gleichung ist nämlich die erste Zeile nach $\sin\psi$ und $\sin\varrho$ von der zweiten Dimension, die zweite Zeile mindestens von der dritten, die übrigen Glieder von der vierten Dimension. Berücksichtigen wir behufs einer ersten Annäherung zunächst nur die Glieder zweiter Dimension, so erhalten wir die Gleichung

$$N^2 \sin^2\varrho - \mu^2 \cos^2\alpha \sin^2\psi = 0$$

oder

$$\text{III.}\quad \sin^2\varrho = \frac{\mu^2 \cos^2\alpha \sin^2\psi}{\cos^2\alpha \sin^2\omega + \cos^2\alpha' \cos^2\omega}.$$

Dieselbe stellt, wenn ϱ statt $\sin\varrho$ gesetzt und als Radius vector betrachtet wird, ein System concentrischer ähnlicher El-

lipsen vor, deren grosse Halbaxen in den Hauptschnitt des Prismas fallen und durch

$$\mu \sin \psi \cdot \frac{\cos \alpha}{\cos \alpha'}$$

ausgedrückt werden, während die kleinen Halbaxen ($= \mu \sin \psi$) senkrecht zum Hauptschnitt stehen.

Eine zweite Annäherung erhalten wir, indem wir in Gleichung (II.) ϱ an die Stelle von $\sin \varrho$ und in dieser Gleichung $F_{(\varrho)} = 0$ $\varrho = \varrho' + \varepsilon$ setzen, unter ϱ' den Radius vector einer jener Ellipsen verstanden, und nun den kleinen Zuwachs ε derart bestimmen, dass der Gleichung $F_{(\varrho)} = 0$ unter Berücksichtigung der Glieder dritter Dimension Genüge geschieht. Man erhält auf diese Weise

$$\varepsilon = - \frac{F_{(\varrho')}}{\left[\frac{dF}{d\varrho}\right]_{\varrho'}}$$

oder

$$\text{IV.} \qquad \varepsilon = - \frac{1}{4N^4} \cdot \sin 2\alpha' \sin^2\psi \cos\omega (\mu^2 \cos^2\alpha - N^2).$$

Denkt man sich nun das Ellipsensystem (III.) entworfen, so erhält man daraus mit hinreichender Genauigkeit das gesuchte ovale Ringsystem, indem man die Radien Vectoren der Ellipsen um die Grösse ε corrigirt. Da $\mu^2 \cos^2\alpha - N^2$ stets positiv ist, so ist ε negativ von $\omega = - \frac{1}{2}\pi$ bis $\omega = + \frac{1}{2}\pi$, positiv von $\omega = \frac{1}{2}\pi$ bis $\omega = \frac{3}{2}\pi$, und verschwindet für $\omega = \frac{1}{2}\pi$ und $\omega = \frac{3}{2}\pi$. Jede ovale Curve geht daher durch die Endpunkte der kleinen Axe der zugehörigen Ellipse, und verläuft auf der Seite der geringeren Brechbarkeit innerhalb der Ellipse, nach der Seite der grösseren Brechbarkeit tritt sie aus derselben heraus. Das ovale Ringsystem schlingt sich um den auf der gebrochenen Normale der Hinterfläche des Prismas gelegenen Mittelpunkt des Ellipsensystems, welcher, obgleich jetzt nicht mehr Mittelpunkt der Ringe selbst, für die gegenwärtige Erscheinung dieselbe Bedeutung beibehält wie früher der Mittelpunkt der Kreisringe, während die ovalen Curven in jeder Hinsicht die Rolle dieser Kreise übernehmen.

Es braucht kaum noch erwähnt zu werden, dass die kreisförmigen Ringe als specielle Fälle in der vorliegenden allge-

meineren Theorie enthalten sind. Wird z. B. der Winkel $\alpha = 0$, d. h. hat man statt eines Prismas eine planparallele Platte, so zieht sich die Gleichung (II.) auf

$$\sin^2\varrho - \mu^2 \sin^2\psi = 0$$

zurück. Für $\mu = 1$, d. h. wenn sich zwischen den unter beliebigem Winkel zu einander geneigten Flächen Luft befindet, ergibt sich

$$\sin\varrho = \sin\psi$$

schon unmittelbar aus den Gleichungen (1.—4.). —

Anmerkung zu Abschnitt IX. Herr K. Exner*) hat dasjenige Ringsystem, welches Babinet gesehen zu haben glaubte, mittelst zweier Glasplatten, auf welchen eine und dieselbe Bestäubung in ganz gleicher Weise photographirt war, wirklich dargestellt, in Uebereinstimmung mit dem Stoke's-schen Princip, wie dasselbe oben formulirt oder vielmehr richtig gestellt worden ist.

Herr Prof. Wintrich

sprach über

Beleuchtung und die Summirung oder Multiplication der Lichtquellen im Gebiete der medicinischen Diagnostik.

Diese Mittheilung soll eine Vervollständigung der Demonstration des Vortragenden über seine kleinen Kugellampen und Endoskopröhren in voriger Sitzung sein.

Wenn der gebildetste und geübteste Arzt und ein Virtuose in der Concentration und Ablenkung der Aufmerksamkeit auf einen Schlag erblindet, so wird er ausser Stand gesetzt, in unzählbaren Fällen eine Diagnose stellen zu können.

Das genaue, physische Sehen kann nur der Dichter und der Metaphysiker unter den Lernenden und Lehrern*) entbehren und allenfalls auch noch der Musiker und Kopfrechner, aber nie ein guter Arzt.

---

*) Wiener Sitzungsberichte Bd. LXXII. II. Abth. 1875.

*) Im Gegensatze zu den nichtlernenden Idioten; dieses Wort nur im Sinne der griechischen Philosophen und nicht in dem der modernen Psychiatrie genommen! —

Man hat in dem bezeichneten Gebiete keine Mühe, keine Kosten gescheut, zumal, wenn der eigene Beutel verschont geblieben, um die intensivsten künstlichen Lichtquellen und Apparate zu benützen und zu construiren als Ersatz des directen oder reflectirten Sonnenlichtes und zwar zuweilen mit einem enormen Aufwande dramatischer Kunst, wie wir solchen von den ältesten Zeiten der menschlichen Cultur bis zur Stunde als Mittel des Effektes in verschiedener Art angewendet sehen.

Die elektrische — die Hydrooxygen-, die Magnesiumlampe etc. geben nicht blos dem rechtschaffenen Forscher, Krieger und Künstler, sondern auch mitunter dem Charlatan und Betrüger die erwünschte Gelegenheit, seine Zwecke und Absichten in den verschiedensten Situationen der menschlichen Gesellschaft zu erreichen.

Aber beim redlichen und unterrichteten Arzte handelt es sich nicht in jedem Falle darum, die Sehobjecte möglichst intensiv beleuchtet zu zeigen und zu beobachten, sondern alle Details des Explorationsgegenstandes deutlich genug zu sehen.

Dazu dienen das unverschleierte Sonnenlicht und die demselben zunächst stehenden Lichtquellen nur in der geringeren Zahl von Fällen und zwar aus folgenden drei Gründen:

1) Unsere Gehirnganglien und das menschliche Auge sind so gestaltet, dass sie bei fortwährend starker Reizung abgestumpft werden gegen schwächere Erregung.

Die Goldarbeiter z. B., welche fort und fort bei mangelndem Tageslichte nur das Kugellicht benützten, sind nicht mehr im Stande, bei der hellsten Lampe feinere Arbeiten auszuführen. Dieselbe Unfähigkeit zeigt sich unter denselben Bedingungen bei den Graveuren, Handschuhnäherinnen, Schustern, Schneidern etc. und auch beim Arzte.

Ich selbst diene als Beispiel. Nachdem ich das elektrische Licht mit 68 grossen Bunsen'schen Elementen, dann das Kreidelicht, dann das Magnesiumlicht mit der Solomon'schen Lampe mehrere Monate der Prüfung und des Urtheils halber fast ausschliesslich verwendet hatte, war es mir unmöglich geworden bei geringerer Lichtintensität mit Genauigkeit laryngoskopiren zu können!

Anderen und zwar in sehr weiten Kreisen bekannten Männern (nomina sunt odiosa) ging es nicht besser. Da nun ein Arzt, der blos bei so intensiven Lichtquellen seinen effektvollen

Unterricht genossen, unfähig wird, den gegebenen Verhältnissen gerecht zu werden, und selbst ein Kliniker und Consiliararzt seine Hydrooxygenlampe etc. nicht überall mitnehmen kann, so berauben sich beide der Fähigkeit, unter den verschiedensten Verhältnissen an verschiedenen Orten und sehr verschiedenen Krankenzimmern und Krankenlagern noch gut und zur Diagnose genügend beobachten zu können.

2) Der zweite Grund erweist sich kaum minder wichtig.

Am deutlichsten dürfte dieser verständlich werden durch eine Analogie.

Es photographire ein geübter Künstler den Kopf eines Menschen bei Sonnenlicht und zwar auf einer sehr empfindlichen Jodcollodiumschichte. Wie erscheint das erhaltene Bild? Weisse Lichter, tiefe Schatten und in diesen kein Detail, keine sogenannten Mitteltöne, ein Bild im rustikalen Geschmacke, ohne genaue Wiedergabe des Objectes in seinen sonst sichtbaren feineren Einzelnheiten.

Ebenso erleuchtet das Licht der Sonne und der ihr nahe stehenden Lichtquellen z. B. die Gegenden des Kehlkopfes ober- und unterhalb und diesen selbst. Starke Beleuchtung der vorstehenden Theile und tiefe Schatten und das, was innerhalb des Schattens vorhanden ist, undeutlich oder gar nicht sichtbar! — Während eine geringere Differenz zwischen Licht und Schatten bei weniger intensiver aber immerhin für den nicht verzogenen, nicht verwöhnten aber geübten Beobachter genügenden Beleuchtung ein zufriedenstellendes Resultat erlaubt.

3) Der dritte Grund liegt in den Untersuchungsobjecten selbst.

Kein humaner Arzt wird wagen, eine der genannten intensiven Lichtquellen zur Ophthalmoskopie zu benützen. Die stark entwickelte Wärme bei Anwendung des Sonnenlichtes mittelst eines Hohlspiegels kann eine unvorsichtig angestellte Otoskopie bedenklich machen.

Unschädlicher in dieser Hinsicht erweisen sich allerdings die genannten Lichtquellen bei der Laryngoskopie oder den Ocularexplorationen per vias elegantes anteriores et posteriores.

Aus diesen Thatsachen und Erfahrungen darf man wohl den Muth und die Berechtigung zu dem Rathe und Ausspruche schöpfen, dass überwiegende Exploration mittelst einer der intensiven Lichtquellen im Allgemeinen vermieden werden müsse und

eine Einseitigkeit involvire, welche nur bei einseitiger Beschäftigung zulässig, aber für die Ausbildung eines Arztes, der z. B. nicht blos Virtuose in Kehlkopfsoperationen etc. werden will, sondern an den verschiedensten Orten und unter sehr wechselnden äusseren Umständen Ocularexplorationen vorzunehmen hat, geradezu als Hinderniss erscheint. Man übe sich unter dem Einflusse aller möglichen Abstufungen der Lichtintensität bis zu jenem Grade der Abschwächung herab, welcher gestattet, mit gespannter Aufmerksamkeit immerhin noch deutlich zu unterscheiden.

Mehrere meiner jungen Freunde sahen mit mir — selbst nach Untergang der Sonne — unter Benützung des abgeblendeten Tageslichtes mittelst eines sehr gut polirten, mit Silber belegten und nur 6 Zoll Brennweite besitzenden Hohlspiegels, welcher ganz nahe an den Mund des Untersuchten gehalten wurde, sehr deutlich den Kehlkopf und seine Nachbarschaft nach oben.

Ueberhaupt wird jener Arzt am besten allen möglichen Verhältnissen, welche eine Ocularuntersuchung erheischen, gerecht werden können, welcher zuerst und überwiegend auch in der Folgezeit sich des möglichst abgeblendeten, zerstreuten Tageslichtes bedient und damit unterrichtet wird.

Hat man aber künstliche Beleuchtung nöthig, so dürfte wohl einer Einrichtung der Vorzug ertheilt werden, welche zulässt dass jeder Arzt sie leicht beschaffen, leicht überall mitnehmen und die Kranken unter allen äusseren Umständen, ob selbe z. B. im Bette und sogar in einer nur von einer Seite zugänglichen Ecke liegen, sitzen oder stehen, noch genügend gut untersuchen kann.

Nach einer solchen Einrichtung waren meine Bemühungen gerichtet und mit Erfolg gekrönt. Meine kleinen Kugelapparate genügten mir unter fast allen möglichen Umständen. Sie sind sehr wohlfeil, sehr handsam, leicht transportabel, unschwer zu repariren und geben ein so intensives Licht, dass ich bei allen geeigneten, zu solchen Explorationen geschickten Individuen die Theilungsstelle der Bronchien sehen und meinen jungen Freunden zeigen konnte.

Und langt die Lichtintensität einer solchen Lampe in einzelnen Explorationsfällen nicht zu, so besitzen wir in der Summirung oder Multiplikation des Lichtes ein leicht beschaffbares Mittel, dennoch auf eine einfache Weise unsere Absicht zu erreichen.

Eine sonderbare Thatsache und, je mehr man sie durch

die verschiedenen Gebiete des menschlichen Wissens und Könnens verfolgt, als eine um so auffallendere tritt sie dem Nachdenkenden entgegen, dass Jahrhunderte — gleichsam auf der Gasse liegende — Wahrheiten und Nutzanwendungen längst bekannter Dinge nicht gesehen, nicht beachtet, nicht gefunden und nicht verwerthet werden. Ein solches Hinderniss ist die Gewohnheit und schablonirte Gedankenrichtung einer ganzen Reihe von Generationen, zumal, wenn es im Interesse der besseren Köpfe liegt, eine solche Schablonirung durch Erziehung, Dressur und andere Kunst- und Machtmittel stabil zu erhalten! —

Etwas Derartiges findet sich auch bei unserem kleinwerthigen Gegenstande wieder.

Soweit man von der Gegenwart bis in die graue Vorzeit zurück die Gewohnheiten der Menschen bezüglich der Beleuchtung zu verfolgen Lust und Laune hat, finden sich immer Anhaltspunkte für den Umstand, dass zur Verstärkung des Lichtes die Summirung desselben in Anwendung kam.

Die Zahl der Fackeln bei den Mysterien der Isis, der Fackeltanz bei Eröffnung der Thesmoforienfeste, den Weibern der griechischen Stämme voran die durch Keuschlamm und Nessel-Gewächse tugendgeübte Priesterin als wolf-, luchs- und bärenfeste Jungfrau, das Ner Thamid des Moses mit sieben Flammen vor der Lade im Tempel Salomo's, die nach dem Segen aus Frauenmund entzündete Menora des Sabbath's, der Wettlauf mit Fackeln am Feste der Panathenaeen zur Ehre der Götter des Lichtes, und so auch selbst die häuslichen Gewohnheiten der Griechen und der Römer mit ihren radgeformten Lampen *), sowie noch unzählige Beispiele anderer Völker zeigen für die Gepflogenheit

*) Anmerk.: 1) „Glanzäugig Licht der radgeformten Lampe du,
Gar schön von glücklich späh'nden Grüblern ausgedacht!
Nun deine Art und dein Geschick will kund ich thun:
Mit des Rades Umschwung ausgeformt durch Töpferkunst
Hast du in den Schnauzen Herrlichkeit und Glanz der Sonn'."

Aristofanes. Weiberherrschaft, Vers 1 — 5.

2) „Du, Tochter Zeus', den gedoppelten Fackelglanz erheb'
Hekate rasch in den Händen empor und zur Glyke leuchte mir!"

Aristofanes. Frösche, Vers 1361—62

und das Geschick, durch Summirung des Lichtes den Glanz und die Leuchtkraft desselben zu erhöhen und damit die Lust, die Freude und die Andacht frommer Seelen nach Bedarf und Absicht kräftigst anzuregen.

Haben die folgenden Geschlechter nicht fort und fort mit immer wachsenden Erfolgen je nach der Verbesserung der Lichtquellen die Summirung des Lichtes geübt?

Schaubuden, grosse und kleine aller Art, für Menschen, hippische Künste, Affen und anderes Gethier, Tanzplätze, Lustgärten, Theater, die Säle, Hallen, Prunkgemächer und Spiegelzimmer in den Palästen der Reichen, der weltlichen und geistlichen Fürsten, Kirchen und die modernen Tempel der kyprischen Göttin geben Zeugniss für die wachsende Kunst, durch vermehrten Lichtglanz und Sinnenreiz den stolzen und kalten Träger des Selbstbewusstseins, der Vernunft und des freien Willens gängelnd zu (? ! — —) — entflammen.

Selbst der Polarmensch vermehrt seine Hauslampe, eine Meermuschel mit Thran und einer Binse als Docht, oder die Zahl der Unaussprechlichen seiner fetten Vögel ebenfalls mit einem eingesteckten Binsenstück als Lebensader für die lieblich duftenden Festflammen, wenn er in eine erhabenere oder besonders lustige Stimmung sich versetzen will.

Was leistet hierin nicht ein grosser Theil des französischen Volkes, so lange die Mode, in der Frömmigkeit superlativ zu sein, es fordert, in den heiligen Stätten?; und was erst in den unheiligen? —

Man könnte solche Beispiele in's unendliche vermehren, wenn es nicht überflüssig und langweilig wäre, — ohne die lichtstrahlenden Kunstwerke der Pyrotechniker zu vergessen.

Es sei genug! Wir sehen ja ohnehin, dass die Summirung oder Multiplikation (als kürzere und bequemere Form der Addition aufgefasst) — des Lichtes von jeher und bis zur Stunde in der mannigfaltigsten Weise und zu unendlich verschiedenen Zwecken und Absichten im Gebrauche war und ist.

Trotz dieser vielfältigen, leicht zugänglichen und täglich — im wahren Sinne des Wortes — in die Augen springenden Unterrichtsgelegenheit hat man in manchen Gebieten der Knnst und Wissenschaft die Anwendung der Lichtsummirung nicht beachtet, man will nicht sagen — verschmäht.

Es existiren z. B. Photographieen, welche in finstern

Räumen mittelst der Solomon'schen Magnesiumlampe (J. Solomon, 22. Red-Lion Square, London) aufgenommen wurden — und sie waren schlecht! Warum? Weil zu grelle Lichtstellen mit zu tiefen Schattenpartieen klecksig miteinander verbunden waren.

Hätte man mit einer zweiten, selbst dritten Magnesiumlampe die Schattenstellen seitlich, wenn auch durch grössere Entfernung oder mattgeschliffene Gläser abgeschwächt erleuchtet, oder durch grosse Planspiegel mittelst des Reflexes bei Einer Lampe dieselbe Abschwächung der Schattenstellen versucht, so würde das Resultat sicher ein befriedigenderes geworden sein, — und doch lag eine solche Verwerthung so nahe!

Auf dem Gebiete der medicinischen Diagnostik hat man die Intensität der einzelnen Lichtquellen möglichst hoch gesteigert, aber die Summirung des Lichtes da, wo solche sehr wünschenswerth und nützlich erscheint, unterlassen.

Man verdoppelte, wie auf Leuchtthürmen, die Flamme einer Oellampe dadurch, dass den kleineren Runddocht noch ein grösserer umgiebt und so die innere Flamme durch die äussere verstärkt wird (Türck, v. Bruns); ja man leitete Sauerstoffgas hinzu, um die Intensität cum grano salis noch zu verstärken (v. Bruns).

Alle diese Vorrichtungen bergen, wie die elektrische, die Hydrooxygen-, die Magnesium-Lampe u. s. w. ausser den bereits erwähnten Nachtheilen noch diesen, dass sie, abgesehen vom Kostenpunkt, den allgemeineren, allen möglichen Situationen gewachsenen Gebrauch ausschliessen.

Man vermehrte die Lichtstärke durch Sammlung der divergirenden oder parallelen Lichtstrahlen mittelst verschiedener Linsen oder geeigneter Reflectoren.

Derartige, mitunter sehr theuere und wenig handsame Apparate existiren eine grosse Zahl.

Das einfachste und zunächst liegende Verfahren, mit Hülfe der Summirung des Lichtes eine in der Rocktasche transportable, wohlfeile und allen Anforderungen und Verhältnissen entsprechende Vorrichtung zu construiren, unterblieb bisher.

Eine solche zeigte der Vortragende der Gesellschaft und führte zugleich diejenigen Experimente den Anwesenden vor, welche geeignet schienen, den Gebrauch des Apparates zu erläutern.

Er besteht aus einer kleinen Ligroinlampe, einer kleinen Glaskugel und einem Reflexspiegel, welche letztere in dünnwandigen Messingröhren eingeschlossen sind.

1) Die Ligroinlampe. Ein $3^1/_2$ Centimeter hohe und 3 Centimeter im Lumen haltende, sehr dünne Messingröhre ist unten gasdicht verlöthet und nach oben durch einen mit gutem Schraubengewinde versehenen Deckel fest verschlossen.

In der unteren Hülse ist ein 2 Centimeter im Lumen haltender vom Boden bis an den unteren Rand der Mutterschraube reichender aus Eisendraht gefertigter und gegitterter Cylinder angelöthet.

In das Lumen dieses Cylinders steckt man fast bis obenhin ziemlich locker Baumwolle und giesst nun Ligroin im Ueberschuss darauf.

Das überschüssige Ligroin entfernt man durch Umstürzen des Lampencylinders.

Der aufschraubbare Deckel trägt in der Mitte ein von seinem oberen Rande 42 Millimeter emporragendes Röhrensystem. Es sind drei sehr dünnwandige Röhren angebracht. Die innerste derselben ist gespalten und reicht von der unteren Fläche des Deckels 6 Millimeter abwärts. Ihr Lumen hält $4^1/_2$ Millimeter. die zweite Röhre ist gasdicht in den Deckel eingelöthet. Ihr Lumen beträgt $5^1/_2$ Millimeter. Sie reicht 3 Millimeter vom Deckel abwärts. Die gespaltene Röhre Nr. 1 ist unten so an die 2. Röhre angelöthet, dass ein Dritttheil des Zwischenraumes frei bleibt.

Die äusserste dritte Röhre umschliesst die zweite zügig und befindet sich an der oberen Fläche des Deckels. Sie kann durch ein Schraubengewinde etwa 4 Millimeter über den oberen Rand der Röhre 2 hinausgeschraubt werden, wodurch die Verkleinerung der Flamme beliebig regulirt werden kann.

Die gespaltene Röhre trägt den nicht gerollten aus groben Wollfäden bestehenden Docht, welcher abwärts nur etwa $1^1/_2$ Centimeter lang vorsteht und auf der ligroingetränkten Baumwolle aufsitzt.

Entzündet man den Docht, so bildet sich eine wunderschön hell brennende Doppelflamme, nämlich die Dochtflamme und um diese die äussere Flamme durch das Ligroingas, welches zwischen ler ersten und zweiten Röhre und der Spalte bei der Erwärmung sofort aufsteigt.

Zur Begünstigung der Gasentwicklung dient der Raum zwischen dem Gittercylinder und dem äusseren Lampenmantel, in welchem Raume sich keine Baumwolle (oder Schwamm) befindet.

Das Gas kann nur auf dem bezeichneten Wege entweichen.

Damit haben wir eine bequeme Summirung des Lichtes, wie solche bereits anderweitig aber zu kostspielig, zu complicirt, nicht gut transportabel und mit lästiger Wärmeentwicklung verwerthet worden ist.

2) Die sehr sorgfältig geblasene Glaskugel hat einen Durchmesser von 28 Millimeter. Unten einen 6 Millimeter dicken und 8 Millimeter langen Zapfen, oben ein eben so hohes mit einem schmalen vorstehenden Rande versehenes Ansatzröhrchen. Gefüllt wird sie mit destillirtem Wasser, welchem 6% Salpetersäure zugesetzt sind, oder mit wasserhellem Glycerin. Man kann die Flüssigkeit schwach blau färben durch Anilinblau oder ein passendes Kupfersalz. Die Brennweite ergibt sich aus dem Durchmesser der Kugel und aus der Dichtigkeit der Füllung von selbst.

Verschlossen wird das Eingiessröhrchen durch ein kurzes Stück Kautschukröhre mit einem kleinen Gummistöpselchen nach oben.

Sie wird durch eine sehr einfache Vorrichtung in eine horizontal stehende 6 Centimeter lange und etwa über 3 Centimeter im Lumen haltende Messingröhre angeschoben und durch eine Hülse befestigt. Von der Flamme steht die Kugel nur 8 Millimeter (an der convexesten Stelle) ab.

3) Am entgegengesetzten Ende dieser Röhre schiebt man eine Hülse ein, welche ein silberbelegtes Hohlspiegelchen (Uhrglas) mit 28 Millimeter Krümmungsradius trägt. Dieser Reflector kann der Flamme verschieden weit genähert werden, je nach der Absicht des Untersuchers. Die grösste Intensität erreicht man, wenn die umgekehrte Flamme des Hohlspiegels die Lampenflamme mit ihrem Bilde deckt, oder etwas grösser erscheint, als letztere *).

Die Lampenflamme steht also etwas innerhalb der Bildweite des Hohlspiegels (Centrum des Krümmungsradius) — näher gegen den Hohlspiegel zu.

Damit ist die zweite Art der ebenfalls sonst auch verwendeten Summirung des Lichtes gegeben.

*) Habe aus praktischen Rücksichten die mathematische Behandlung der gegebenen Verhältnisse unterlassen.

Die horizontal stehende Röhre hat nach aufwärts einen $3^1/_2$ Centimeter hohen und 3 Centimeter im Lumen haltenden, also sehr weiten Schlot, wodurch die zu grosse Erhitzung verhindert wird. (Fehler des Lämpchens bei dem Endoskope Demarquay's).

Der obere Rand dieses Schlotes trägt eine Vorrichtung, in welche ein doppeltes Kugelgelenk eingeschraubt werden kann.

Damit ist der kleine, leichte Apparat an eine Stirnbinde leicht beweglich zu befestigen, — wenn man beide Hände zu einer Operation etc. frei haben will.

Nach unten befindet sich ein kürzerer solcher Röhrenansatz, an welchem die brennende Lampe angeschoben wird.

Die Anschiebhülse der Lampe dient auch dazu, durch Drehen die Grösse der Flamme beliebig zu reguliren, weil dadurch die äusserste Hülse des Dochtträgers aufwärts steigt.

Dieses Lämpchen gibt, wie sich die Anwesenden überzeugen können, ein sehr intensives Licht *).

Man hat nicht nöthig, einen Reflexspiegel zu gebrauchen, da man den Apparat ganz nahe an das Untersuchungsobject bringen kann, und so eine directe Beleuchtung erlangt, welche wegen der leichten Annäherung von der Intensität des Lichtes sehr wenig verlieren lässt. (Abnahme der Lichtstärke in quadratischem Verhältnisse nach der Entfernung).

Zwei solche Kugellampen können ohne Beeinträchtigung der Untersuchung nebeneinander wirken und die Lichtstärke verdoppeln, wie sofort aus dem Experimente erhellt. —

Diese Art der Summirung wurde bis jetzt nicht beachtet.

Was mit dieser so leicht zu bewerkstelligenden Multiplikation der beschriebenen Kugellampen nicht zu sehen ist, das vermag man auch mit dem Sonnenlichte oder mit den diesem zunächst stehenden intensiven Lichtquellen nicht zu erblicken, wie der oft geübte Vergleich belehrt hat.

Sind zur Untersuchung Planspiegel nöthig, auf welche das Licht der Kugellampe direct zu strahlen hat, wie z. B. bei der Laryngoskopie, so kann man auch an diesen die Summirung des Lichtes bewerkstelligen.

Wenn nämlich ein ovaler Kehlkopfspiegel mit der üblichen

---

*) Optikus G. Pretscher in Nürnberg, Waitzenstrasse 1481, liefert solche Kugellämpchen nach einem von mir gefertigten Muster gut und billig.

Winkelstellung der Spiegelfläche zum Stiele so gefertigt wird, dass zwei Spiegelflächen, die obere kleinere zur unteren grösseren in einem Winkel von zwei und einen halben Grad aneinander stossend das Oval bilden, so fallen bei richtiger Einstellung die reflectirten Strahlen beider Flächen auf dem Kehlkopfe zusammen und geben auf diese Art eine doppelt starke Beleuchtung. Die Aufmerksamkeit concentrire man auf das Bild der grösseren unteren Fläche.

Der Vortragende macht die entsprechenden Versuche mit einem grösseren runden Planspiegel gegenüber von mehreren Lichtflammen, welche in verschiedenen Winkeln ihre Strahlen auf den Spiegel fallen lassen in der Weise, dass die Reflexbilder an einer Stelle des vorgehaltenen Papieres sich vereinigen und die Intensität direct proportional der Zahl der Flammen sich gesteigert zeigt.

Zuletzt legt derselbe einen Kehlkopfspiegel mit zwei Spiegelflächen vor und demonstrirt die Verdoppelung der Lichtstärke durch geeignete Winkelstellung zur Lichtquelle und die Abschwächung der Beleuchtungskraft, wenn nach veränderter Wendung die beiden Reflexbilder der Spiegelflächen nicht mehr aufeinander fallen.

Weitere Versuche mit einer grösseren Zahl von Hohlspiegeln wurden wegen Mangel an Zeit unterlassen.

Zum Schlusse demonstrirte der Vortragende die Unbrauchbarkeit der Summirung des Lichtes mit zwei Hohlspiegeln von gleicher Brennweite, denn die geringste Veränderung der Entfernung derselben vom Untersuchungsobjecte und vice versa verursacht sofort das Voneinanderweichen der Segmente der beiden Lichtkegel und vernichtet damit die Absicht des Explorators.

Sitzung vom 8. Mai 1876.

Herr Prof. **Gordan**

machte folgende Mittheilung:

Ein Hauptsatz der Algebra.

Gauss hat (vgl. 3. Band seiner Werke pag. 33—56 2. Beweis) den Satz bewiesen, dass jede ganze, rationale, algebraische Funktion einer Variabeln x in lineare Faktoren zerlegt werden kann.

Ich versuche hier, den Gauss'schen Beweis in einigen wesentlichen Punkten zu vereinfachen, übergehe aber dabei einige Ausführungen, welche allgemein bekannt sind. Z. B. setze ich die beiden Sätze als bekannt voraus:

Verschwindet die Resultante 2er Funktionen, so haben dieselben einen gemeinsamen Faktor und umgekehrt
und:

Jede ganze Funktion kann nur auf eine Weise in Primfaktoren zerlegt werden.

Es soll hier der folgende Satz bewiesen werden:

Jede Gleichung:

$$f(x) = x^n + ax^{n-1} + bx^{n-2} \ldots\ldots = 0$$

mit gegebenen reellen Coefficienten besitzt eine Wurzel.

Ist n eine ungerade Zahl, so haben $f(+\infty)$ und $f(-\infty)$ verschiedene Vorzeichen; dann giebt es einen Werth von x, in welchem f sein Vorzeichen ändert, also verschwindet.

Ist n hingegen eine gerade Zahl, so machen wir mit Gauss 2 Voraussetzungen:

I. Jede Gleichung mit reellen Coefficienten, deren Grad den Faktor 2 in einer niedrigeren Potenz als n enthält, besitzt eine Wurzel.

II. Jede Gleichung mit reellen Coefficienten, deren Grad kleiner als n ist, und den Faktor 2 in keiner höheren Potenz als n enthält, besitzt eine Wurzel.

Kann man nämlich den Beweis unter diesen beiden Voraussetzungen führen, so ist der Satz allgemein gültig.

Die Resultante:

$$R_{f(x),\, P(x,\, u)} \text{ *)}$$

---

*) Unter Resultante der Funktionen:

$$f = a_1x^{\nu} + a_1x^{\nu-1} + a_2x^{\nu-2} \ldots\ldots$$

$$\varphi = \alpha_0x^{\mu} + \alpha_1x^{\mu-1} + \ldots\ldots$$

verstehe ich den Ausdruck

$$R_{f,\varphi} = \begin{vmatrix} a_0 & a_1 & a_2 & a_3 \ldots\ldots \\ 0 & a_0 & a_1 & a_2 \ldots\ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \alpha_0 & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \ldots\ldots \\ 0 & \alpha_0 & \alpha_1 & \alpha_2 \ldots\ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix}$$

der beiden Funktionen f(x) und:

$$P(x,u) = f'(x) + \frac{u}{2!} f''(x) + \frac{u^2}{3!} f'''(x) \dots .$$

ist eine Funktion von u vom Grade n.(n—1), in welcher $u^{n(n-1)}$ den Coefficienten 1 hat. Sie ist sowohl die Resultante der Funktionen:

$$f(x) + uP(x,u) = f(x+u) \text{ und } P(x,u)$$

als auch, da sie simultane Invariante dieser Funktionen ist, die Resultante der Funktionen:

$$f(x) \text{ und } P(x-u,u) = P(x,-u)$$

Sie ist somit eine grade Funktion von u also eine ganze von u^2. Als solche besitzt sie den Grad $n\frac{(n-1)}{2}$.

Diese Zahl hat den Faktor 2 in einer geringeren Potenz als n, mithin besitzt die Gleichung $R_{f(x),\, P(x,u)} = 0$ nach V. I eine Wurzel. Bezeichnen wir dieselbe durch v, so entsteht die Identität:

$$R_{f(x),\, P(x,v)} = 0$$

welche zeigt, dass f(x) und $P(x,v)$ einen gemeinsamen Faktor besitzen, dass also f(x) in Faktoren zerfällbar ist.

f(x) kann nun nur auf eine Weise in Primfaktoren (d. h. nicht weiter zerfällbare Faktoren) zerfällt werden; ich bezeichne dieselben durch: **)

$$\varphi_1, \varphi_2, \dots \varphi_\varrho$$

so dass:

$$f(x) = \varphi_1(x)\varphi_2(x)\varphi_3(x) \dots \varphi_\varrho(x)$$

ist. Diese Primfaktoren sind theils reell, theils paarweise conjugirt imaginär. Kommt nun unter den φ_i eine oder mehrere reelle Funktionen vor oder sind sie alle imaginär, ist jedoch ihre Zahl grösser als 2, so besitzt f(x) einen reellen Faktor g(x).

Setzen wir dann:

$$f(x) = g(x)h(x)$$

so besitzt der Grad von mindestens einer der Funktionen g(x) oder h(x), etwa g(x), den Faktor 2 in keiner höheren Poten[z] als n. Nach V. II. hat alsdann g(x) = 0 eine Wurzel, mithi[n] auch f(x) = 0.

**) Ich wähle die Faktoren von f stets so, dass der Coefficient de[r] höchsten Potenz 1 ist.

Es bleibt somit nur noch der Fall zu erledigen, wo f(x) das Produkt zweier conjugirter imaginärer Primfaktoren ist:

$$\text{I} \qquad f(x) = \varphi(x) \cdot \psi(x)$$

Der grösste gemeinsame Faktor von f(x) und $P(x, v)$ muss einer dieser beiden Primfaktoren, etwa $\varphi(x)$ sein, er ist gleichzeitig Faktor von

$$f(x + v) = f(x) + vP(x,v)$$

Da $\varphi(x)$ imaginär ist, so ist v gleichfalls imaginär; ich will

$$\text{II} \qquad v = \alpha + i\beta$$

setzen.

Da $\varphi(x)$ und $\psi(x)$ die einzigen Primfaktoren von f(x) sind, so sind die Funktionen $\varphi(x + v)$ und $\psi(x + v)$ die einzigen von $f(x + v)$; eine von ihnen muss mit $\varphi(x)$, welches ja auch Faktor von $f(x + v)$ ist, übereinstimmen. Der Ausdruck $\varphi(x + v) - \varphi(x)$ hat die Grösse $\frac{nv}{2}$ als Coefficienten von $x^{\frac{n}{2}-1}$, verschwindet also nicht identisch; mithin hat man:

$$\varphi(x) = \psi(x + v)$$

oder nach II:

$$\varphi(x) = \psi(x + \alpha + i\beta)$$

Ersetzt man hierin x durch $x - a - i\beta$ und ändert man das Vorzeichen von i, wobei φ in ψ übergeht, so entstehen die Relationen:

$$\varphi(x - \alpha - i\beta) = \psi(x)$$
$$\psi(x) = \varphi(x + \alpha -- i\beta)$$
$$\psi(x - \alpha + i\beta = \varphi(x).$$

Mithin verschwindet der Ausdruck:

$$\varphi(x + \alpha - i\beta) - \varphi(x - a - i\beta)$$

und darin der Coefficient $n\alpha$ von $x^{\frac{n}{2}-1}$.

Die Funktion:

$$\varphi\left(x - \frac{i\beta}{2}\right) = \psi\left(x + \frac{i\beta}{2}\right)$$

ändert mit i nicht ihren Werth, hat also nur reelle Coefficienten.

Ihr Grad $\frac{n}{2}$ besitzt den Faktor 2 in einer niedern Potenz als n, mithin hat die Gleichung:

$$\varphi\left(x - \frac{i\beta}{2}\right) = 0$$

n. V. I eine Wurzel; ein Gleiches gilt für die Gleichungen:

$$\varphi(x) = 0 \text{ und } f(x) = 0.$$

Herr Prof. **Lommel**

besprach

Elektrische Staubfiguren im Raum.

In der Absicht, die Vorgänge bei Entstehung der Lichtenberg'schen Figuren im Raum rings um den zu ihrer Darstellung dienenden Leiter kennen zu lernen, wurde ein 4,^{mm}5 dickes und 25^{cm} langes Messingstäbchen, welches am einen Ende zugespitzt war und am andern eine Messingkugel von 22^{mm} Durchmesser trug, horizontal auf eine Platte von Hartkautschuk gelegt, so dass das die Kugel tragende Ende noch einige Centimeter frei in die Luft hinausragte und dem Conductor der Elektrisirmaschine bis auf etwa 2^{cm} Entfernung gegenüberstand. Die Spitze war von den Rändern der Platte, welche auf einem hölzernen Tischchen lag, nach allen Seiten mindestens 4—5^{cm} entfernt. Nun wurde ein (oder auch mehrere) Funken vom Conductor auf die Kugel überschlagen gelassen, sodann Conductor und Stäbchen durch Berührung entladen, und die Platte, nachdem das Stäbchen entfernt war, mit einem Gemisch aus Mennige und Bärlappsamen bestäubt, worauf folgende Staubfigur zum Vorschein kam. Die Spur des Stäbchens ist durch einen rothen Streifen, die Stelle, wo die Spitze lag, durch einen runden rothen Fleck bezeichnet. Auf jeder Seite ist der Streifen von einem 5—7^{mm} breiten dunkeln Raum eingefasst, welcher von gelber Bestäubung begrenzt, nach aussen hin zahlreiche gelbe verästelte Strahlen entsendet. Der rothe Fleck bildet den Nabel einer nierenförmigen mit rothem Staube spärlich bedeckten dunkeln Figur von etwa 6^{cm} Durchmesser, welche mit ihrem tiefen Ausschnitt auf jenem Streifen sitzt wie ein Blatt auf seinem Stiel Der nierenförmige Raum ist von gelber Bestäubung scharf begrenzt, welche ebenfalls zahlreiche Strahlen nach aussen schiesst. Die Figur entsteht erst im Augenblick des Entladens; man überzeugt sich davon, wenn man die Platte vor dem Ueberschlagen des Funkens bestäubt; im Momente des Ueberschlagens bildet

sich alsdann, nach allen Seiten hin von dem Stab ausfahrend, die bekannten sogenannten „vertieften“ Verästelungen; wird der Stab nun entladen, so sieht man in dem Staube um die Spitze herum die nierenförmige Figur entstehen und bei erneuter Bestäubung in voller Regelmässigkeit hervortreten. Die Figur ist demnach als eine *negative* anzusehen, denn beim Entladen tritt die positive Elektricität, welche beim Laden auf die Kautschukplatte geflossen war, durch die Spitze wieder ein, was einem Ausströmen von negativer Elektricität gleichzuachten ist.

Noch merkwürdiger ist die *positive Figur*, welche in ganz gleicher Weise am negativen Conductor erhalten wird. Der rothgewölkte Stiel zeigt in seinem dunkeln Mittelstreif kleine gelbe Sternchen. Er ist umgeben von einer glockenförmigen gelben Hülle, welche, etwa 1^{m} hinter der Spitze beginnend, sich zu beiden Seiten des Stieles herabsenkt; ihr Umriss ist nach vorn scharf begrenzt, nach hinten aber verwaschen, und lässt daselbst zwischen sich und dem Stiel einen dunklen Raum frei. Die Stelle der Spitze ist durch ein Büschel gelber verästelter Strahlen bezeichnet und befindet sich ebenfalls innerhalb einer dunkeln schwach gelbbestäubten nierenförmigen Figur, welche jedoch weit weniger tief ausgeschnitten ist als im vorigen Fall. Diese nierenförmige Figur ist nach aussen hin von rother Bestäubung begrenzt, welche sich vom Ansatzpunkte aus beiderseits gegen die gelbe Glocke herabsenkt, zwischen sich und dieser einen scharf begrenzten dunkeln Zwischenraum übrig lassend.

Denkt man sich jede der beiden Figuren um ihren Stiel als Axe gedreht, so erhält man *elektrische Staubfiguren im Raum*, von welchen die gewöhnlichen *Lichtenberg*'schen Figuren nur specielle Querschnitte sind. Um die verschiedenen Querschnitte darzustellen, wurde der Messingstab in horizontaler Lage isolirt festgeklemmt, und eine Hartkautschukplatte senkrecht zur Längsrichtung des Stabes der Spitze in verschiedenen Entfernungen gegenübergestellt. Am positiven Conductor wurde in einer Entfernung von etwas mehr als 3^{cm} von der Spitze eine elbe Bestäubung von unbestimmten Umrissen erhalten; 3^{cm} von er Spitze erschien ein kleiner schwach röthlich bestäubter dunkr Kreis, umgeben von nach einwärts scharfbegrenzter gelber estäubung; dieser Kreis wird immer grösser, je näher an der pitze die Platte aufgestellt wird; er erreicht seinen grössten urchmesser von beiläufig 6^{cm} an der Spitze selbst; seine Mitte

ist alsdann von einem runden rothen Fleck, der negativen Lichtenberg'schen Figur, eingenommen. Um die Querschnitte noch weiter verfolgen zu können, wurde die Kautschukplatte durchbohrt und über den Messingstab geschoben. Etwas hinter der Spitze bildeten sich zwei concentrische gelbe Kreise von resp. 50mm und 17mm Durchmesser, der erstere innen, der letztere aussen scharf begrenzt, beide durch einen dunkeln, schwach roth bestäubten Zwischenraum von einander getrennt; das Loch selbst zeigte eine starke rothe Bestäubung. Schiebt man die Platte noch weiter auf den Stab, so erhält man stets um das Loch eine dunkle von gelbem Staub mit verästelten Strahlen umgebene Kreisfläche von 15 bis 17mm Durchmesser. Man erkennt sofort, dass alle diese Formen aus der Gestalt der oben beschriebenen negativen Meridianfigur gefolgert werden können. Dasselbe gilt von den Querschnitten der positiven Figur; ein Querschnitt durch die Spitze selbst z. B. ergibt die gewöhnliche positive Lichtenberg'sche Figur inmitten einer schwach gelb bestäubten Fläche, welche von einem rothen nach innen scharf begrenzten Kreise umgeben ist. Auch schiefe Schnitte, welche man erhält, indem man die Kautschukplatte unter irgend einem Winkel gegen das Messingstäbchen neigt, ergeben sich stets so, wie man sie nach der Gestalt der betreffenden Meridianfigur erwarten muss.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Ursache der Lichtenberg'schen Figuren in einem rings um den Zuleiter entwickelten eigenthümlichen Bewegungszustand der Luft zu suchen sei, und unterstützen sonach die von Reitlinger und von Bezold vertretene Ansicht über die Entstehung dieser Figuren, während sie mit der Erklärung von Riess, welche eine specifische Mitwirkung der Platte voraussetzt, kaum vereinbar sein dürften.

Herr Professor Hilger

theilte Analysen von Mineralien mit und sprach über die Erkennung gefälschter Rothweine:

1) Wismuthsilbererz aus dem Schapbachthale.

Die quantitative Analyse, von Herrn L. Mutschler ausgeführt, ergab:

In 100 Theilen:

Silber	=	20,36
Blei	=	20,11
Wismuth	=	40,59
Eisen	=	0,87
Schwefel	=	16,53
		98,46

(Die $^0/_0$ Zahl für Schwefel ist das Mittel aus 3 Bestimmungen; die übrigen Zahlen das Mittel aus 2 Bestimmungen).

Die berechnete Schwefelmenge beträgt in $^0/_0$ 16,37.

Das Verhältniss zwischen den einzelnen Bestandtheilen stellt sich wie folgt:

Ag — Pb — Bi — S.
2 : 1 : 2 : 5.

Demnach $Ag_2\ Pb\ Bi_2\ S_5$ oder $Bi_2\ S_3 + Ag_2\ S + PbS$. Daraus lässt sich mit Leichtigkeit die Structurformel aufstellen

```
   /S — Ag
Bi<-S — Ag
   \S
     >Pb
   /S
Bi<S
```

oder auch:

```
                     /S—Ag
Bi S — (SAg) + Bi<-S
                     \S>Pb
```

BiS als einwerthige Atomgruppe, analog dem einwerthigen BiO und SAg analog der Gruppe HO. $Bi\ S_3\ Ag\ Pb$ analog $Bi\ (OH)_3$. Diese Formel zusammengezogen

$$= Bi\ S_2\ Ag + Bi\ S_3\ Ag\ Pb.$$

Das Eisen ist bei der Aufstellung der Formel zuvor als FeS_2 in Abzuggebracht.

2) Analyse eines Zinkenits.

Der Zinkenit, bisher nur vom Wolfsberge am Harz bekannt, ist nun auch durch nachstehende Analyse mit Bestimmtheit constatirt in einer neuen Fundstätte »Grube Ludwig im Adlerbach bei Hausach (Kinzigthal).«

Das Material zur Analyse verdanke ich Herrn Professor Dr. Sandberger in Würzburg, der mir auch die übrigen Mineralspecies zur Untersuchung überliess.

Die Analyse, von Herrn cand. chem. R. Sendtner ausgeführt, ergab:

	in 100 Theilen:
Antimon	= 43,772
Blei	= 29,194
Eisen	= 3,101
Schwefel	= 23,571
	99,638

Nach Abzug des Eisens als FeS und Berechnung der übrigen Bestandtheile auf 100 werden erhalten:

Antimon	= 46,18
Blei	= 30,80
Schwefel	= 23,04.

Diese Zahlen stellen das Verhältniss zwischen den einzelnen Bestandtheilen her:

$$Sb_2\ S_4\ Pb \text{ oder } Sb_{14}\ S_{27}\ Pb_6$$

das durch die früheren Analysen von Rose und Kerl seiner Zeit für Zinkenit festgestellt wurde.

3) Analyse eines Fahlerzes.

Das Fahlerz, dessen Analyse ich hier mittheile, stammt von Grube Klara im Schappbachthale, wo dasselbe neben Clarit, und anderen Mineralspecies, die Sandberger wiederholt in ihren interessanten Verhältnissen uns schilderte, auch sogar neben einem Kobalt enthaltenden Fahlerze auftritt. Auch in vorliegendem Fahlerze musste die Gegenwart von Kobalt und Nickel vermuthet werden, wenn man die Fundstätte im Auge behält; dennoch zeigten sich nicht einmal Spuren davon, auch bei Anwendung von grösseren Mengen des Minerales bei den Versuchen, dagegen lag ein Wismuth enthaltendes Fahlerz vor. Die Analyse, welche wegen der äusserst fein überall eingesprengten Gangart (Schwerspath und Silicat) Schwierigkeiten bot, gab nachstehendes Resultat:

	In 100 Theilen:	Berechnete Smenge in %:
Eisen	= 4,2	= 2,4
Silber	= 0,9	= 0,1
Zink	= 3,0	= 1,5
Kupfer	= 40,2	= 10,1
Arsen	= 11,2	= 7,1
Antimon	= 17,0	= 6,6
Wismuth	= 0,4	= 0,1
Schwefel	= 23,0	27,9

Die Differenzen der berechneten Schwefelmengen gegenüber

der gefundenen sind in diesem Falle sicher auf theilweise Zersetzungen des Fahlerzes durch Oxydation zurückzuführen, da fünf Schwefelbestimmungen die Zahl 23 nicht überschritten.

Das Verhältniss der *Schwefelmenge* der Sulfo-Säuren gestaltet sich zu dem der Sulfobase:

$$\left.\begin{array}{l} As_2\,S_3 \\ Sb_2\,S_3 \\ Bi_2\,S_3 \end{array}\right\} \quad 13{,}8 \quad : \quad 14{,}1 \quad \left\{\begin{array}{l} FeS \\ Ag_2S \\ ZkS \\ Cu_2S \end{array}\right.$$

oder 3,0 : 3,1 oder 1 : 1

Das Verhältniss der Sulfosäuren zu den Sulfobasen wird demnach auch 0,14 : 0,44 oder 1,0 : 3,1.

4) *Die Erkennung fremder Farbstoffe im Rothwein.* Bei zahlreichen Weinuntersuchungen hatte ich Gelegenheit, die mannichfaltigen Vorschläge zur Prüfung des Rothweins auf Beimengungen der Farbstoffe von Malven, Heidelbeeren, Kermesbeeren, auch Fuchsin experimentell zu untersuchen.

Ohne hier auf eine nähere Kritik und Mittheilung der betreffenden Literatur auf diesem Gebiete einzugehen, theile ich, nach meinen Erfahrungen zunächst, das Verhalten der Farbstoffe des ächten Rothweines, der Malven, Heidelbeeren, Kermesbeeren und des Fuchsin's gegen Aetzkalk und kohlensauren Kalk mit. Vor Allem bemerke ich, dass als ächter Rothwein *Bordeaux*, sowie ächte Rothweine aus Baden, Franken, der Pfalz und des Rheingaues fungirten, die Farbstofflösungen von Malven, Heidelbeeren, Kermesbeeren (Phytolacca) in vergohrenem Zustande zur Anwendung kamen.

Wird Aetzkalk (in Form von gewöhnlichem gebrannten Kalke oder stark geglühtem Marmor) dem ächten Rothwein zugesetzt, so entsteht eine *braune* oder mehr schmutzig-blaugraue Farbe, die allmälig auch in Braun übergeht. Seltner beobachtet man *vorübergehend* das Auftreten einer grünlichen Färbung, die dann sehr bald wieder verschwindet.

Heidelbeersaft wird durch Aetzkalk zunächst intensiv blau gefärbt, welche Färbung einige Zeit anhält, dann allmälig in Grün übergeht. Der *Malvenfarbstoff* zeigt auf Kalkzusatz meistens sofort eine *grüne* Färbung.

Der *Farbstoff der Kermesbeere* wird vollständig zerstört und wird gelb.

Ebenso wird *Fuchsinlösung* durch Aetzkalk sofort *entfärbt*. Die bei Heidelbeersaft, Malven entstehenden blauen oder

grünen Färbungen gehen nach längerem Stehen ebenfalls in eine schmutzigbraune Farbe über.

[Ich verweise bei dieser Gelegenheit auf die Mittheilung von J. Nessler (Landwirthschaftliches Wochenblatt des Grossherzogthums Baden. 1876. No. 10), welcher die Anwendung von Kalk und Kreide ebenfalls empfiehlt und in eingehender Weise diese Frage des Verhaltens der verschiedenen Farbstoffe, die zum Färben des Rothweines benützt werden, bespricht.]

Kohlensauren Kalk (Kreide) halte ich ebenfalls, wie Nessler uns schon mittheilte, für sehr geeignet zur Erkennung der betreffenden Farbstoffe. Dessen Anwendung scheint nach wiederholten Versuchen von mir sich in sehr einfacher Weise zu gestalten. Wird nehmlich ein Stück viereckiger Kreide (wie dieselbe als Tafelkreide verkauft wird) an irgend einer Stelle wiederholt mit einigen Tropfen des zu prüfenden Weins oder der betreffenden Flüssigkeit befeuchtet, so treten die charakteristischen Färbungen sehr schön auf und sind deutlich in der weissen Umgebung zu erkennen. Ein Tropfen der Flüssigkeit genügt meistentheils um die Erscheinungen wahrzunehmen, die in folgender Weise auftreten:

1) Heidelbeersaft oder mit Heidelbeersaft gefärbter Wein färben sich, auf Kreide gebracht: blau in's Violette spielend.

2) Lösungen von Malvenfarbstoff oder Wein, mit Malven gefärbt, färben sich, auf Kreide gebracht: blau oder grün oder beide Färbungen neben einander.

3) Kermesbeerensaft bleibt, auf Kreide gebracht, unverändert.

4) Fuchsinlösungen werden, ebenfalls mit Kreide in Berührung gebracht, nicht verändert, worauf übrigens schon E. Mach aufmerksam machte.

5) Aechter Wein nimmt eine braune oder schiefergraue Färbung nach kurzer Zeit an und verhält sich überhaupt ähnlich wie bei der Probe mit gebranntem Kalke.

Für unsere deutschen Verhältnisse bleiben bei der Prüfung der Rothweine vor Allem beachtenswerth die Farbstoffe der Heidelbeeren und Malven, weniger der Kirschen, kaum der Kermesbeeren, die nur in südlichen Ländern, besonders Spanien, Südfrankreich etc. noch willkommenes Material zum Färben der Weine sind, ebensowenig das Fuchsin.

Aus diesem Grunde mögen die Weinproducenten, -Fabricanten, vor Allem Consumenten dieser verhältnissmässig einfachen Proben gedenken, die überall dort gute, verlässige Resultate geben, wo die Zusätze dieser Farbstofflösungen zum Weine, sei es um die Färbung zu vermehren oder weisse Weine roth zu färben, in nicht zu kleiner Quantität gemacht werden, eine Erscheinung, die in der Praxis kaum vorkommen wird, da überall dort, wo man einmal färbt, mit grösseren Quantitäten gearbeitet werden wird.

Zudem sind die beiden Proben, mit Kreide und gepulvertem gebrannten Kalke, auch für den Laien leicht auszuführen. Bezüglich der Probe mit Kreide wird es wohl kaum einer weiteren Erklärung bedürfen; die Proben mit gepulvertem, gebranntem Kalke kann sehr leicht in der Weise vorgenommen werden, dass man eine kleine Messerspitze voll gebrannten Kalk in ein kleines Weinglas (Liqueurglas) oder Cylinderglas schüttet und den zu prüfenden Wein zugiesst, und zwar unter Umrühren mit einem Löffel, Holz- oder Glasstäbchen.

J. Nessler hat die Kalk- und Kreideprobe in ihrer Zuverlässigkeit bei ächten, badischen Rothweinen, sowie französischen Rothweinen, St. Estèphe, Macon, von Montpellier, Nimes und dem Departement Tarn bestätigt. Ich hatte Gelegenheit, meine Versuche anzustellen, mit französischen Rothweinen, Château Margaux, Château Narsac, Médoc, sowie mit ächten badischen Rothweinen einer Rothweinsorte der Pfalz, »Grävenhäuser,« ächten rothen Ahrweinen und einer ächten Sorte »rother Leisten« und fand überall, dass mit Kreide oder gebranntem Kalke niemals eine blaue oder dauernd grüne Färbung eintritt.

Höchst wünschenswerth bleibt es aber jedenfalls, dass dieselben Proben einer eingehenden Prüfung auch bei anderen Rothweinsorten unterzogen werden, namentlich auch Rothweine von verschiedenem Alter Verwendung dabei finden.

Noch halte ich ausserdem der Mittheilung werth das Verhalten der ächten Rothweine, sowie der vergohrenen Farbstofflösungen von Malven, Heidelbeeren, Kermesbeeren, sowie Fuchsin, gegen einige Reagentien, die da und dort empfohlen zur Erkennung, andererseits wieder verworfen werden.

Diese Reagentien sind: eine concentrirte Lösung von Aetzkali, Ammon (Salmiakgeist), eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd (Kupfervitriol) in concentrirter Form, Amylalcohol und nascirender Wasserstoff (Zink und Salzsäure).

Ich lasse die Resultate in tabellarischer Uebersicht folgen:

	Wasserstoff (Zink und Salzsäure)	Ammon	Aetzkali (concentrirt)	Schwefelsaures Kupferoxyd	Amylalcohol
Malvenfarbstoff	entfärbt nach kurzer Zeit	färbt grün, allmälig in Gelb übergehend.	braune Farbe	färbt intensiv blau.	löst beim Schütteln viel Farbstoff mit rother Farbe, an den Berührungsschichten violett sich ausscheidend.
Kermesbeerensaft (Phytolacca)	entfärbt nach Verlauf von 12 Stunden, auch in concentrirter Form	färbt sofort gelb.	färbt sofort gelb.	färbt dunkelbraun in's Grüne übergehend.	löst nicht die geringste Spur des Farbstoffes.
Heidelbeerensaft	entfärbt sehr langsam; erst nach 12—24 stündiger Einwirkung von Wasserstoffgas	färben zuerst violett, das aber allmälig in roth und endlich in Braun übergeht.		färbt prachtvoll violett.	nimmt fast allen Farbstoff auf unter intensiver Färbung
Fuchsin	entfärbt sofort	Entfärbung.	Entfärbung.	—	Ebenso.
Aechter Rothwein	entfärbt ebenfalls nach längerer Einwirkung	verändert die Farbe allmälig zu braun.	verhält sich wie Ammon.	bewirkt zuerst keine Veränderung, dann allmälig Uebergang zu Braun.	nimmt kleine Mengen Farbstoff auf u. färbt sich roth.

gri
sc

Höchst auffallend war ferner, dass Wasserstoff, (d. i. Zink und Salzsäure) jungen Rothwein (1875) sehr rasch entfärbte, während ältere (1865) äusserst langsam und nie vollständig die Entfärbung zeigten.

Dass mit diesen Mittheilungen das chemische Verhalten des Weinfarbstoffes, sowie der zur Verfälschung des Rothweins dienenden Farbstoffe noch lange nicht festgestellt ist, liegt klar vor Augen. Jedenfalls trägt aber die letzte tabellarische Uebersicht dazu bei, die Unzuverlässigkeit mancher Proben, seiner Zeit empfohlen, klar zu legen. Mögen Interessenten und Forscher neuerdings durch diese Worte veranlasst werden, auf diesem Gebiete zuverlässige Erfahrungen zu sammeln, dazu geeignet, die chemische Beschaffenheit des Weinfarbstoffes, so wie der übrigen, in Frage kommenden Farbstoffe aufzuklären und absolut sichere Unterscheidungsmerkmale festzustellen.

Mit grossem Interesse haben wir daher vor Allem auch den weiteren Mittheilungen von J. Nessler entgegen zu sehen, die er uns in Aussicht stellt.

Sitzung vom 22. Mai 1876.

Zur Feier des Stiftungsfestes der Gesellschaft vereinigte Mitglieder und Gäste ein Festvortrag des Prof. Reess „Ueber fleischfressende Pflanzen."

Sitzung vom 26. Juni 1876.

Herr Prof. **von Gorup**

legte die folgenden Mittheilungen vor:

Fortgesetzte Beobachtungen über peptonbildende Fermente im Pflanzenreiche.

von **E. v. Gorup** und **H. Will.**

(Dritte Mittheilung[1]).

Fortgesetzte Untersuchungen über das Vorkommen diastatischer nnd peptonbildender Fermente in den Pflanzen mussten unsere Aufmerksamkeit auf die von J. D. Hooker in seinem Vortrage auf der brittischen Naturforscherversammlung in Belfast (Nature Vol. X, No. 353, p. 366) gemachten höchst merkwürdigen Mittheilungen über die eiweissverdauende Kraft des Nepenthessecretes lenken; denn dass es sich hier ebenso wie bei den von uns nachgewiesenen peptonbildenden Fermenten um Fermentwirkung handelte, konnte nicht wohl bezweifelt werden. Hooker fand, dass die von zahlreichen Drüsen im Innern des Schlauches verschiedener Species von *Nepenthes* (»Kannenschlauch«) secernirte Flüssigkeit, welche nach seinen Beobachtungen stets sauer reagirte, auf Eierweiss, rohes Fleisch, Faserstoff und Knorpelsubstanz verdauend, d. h. lösend wirkte. In allen Fällen fand er diese Wirkung sehr deutlich, in manchen geradezu überraschend. Er beobachtete weiterhin, dass die Wirkung eine weniger energische war, wenn er die aus den Kannen (Schläuchen) entleerten Flüssigkeiten in Glasgefässen mit den zu verdauenden Substanzen in Berührung brachte, wie dann, wenn er die letzteren in die Flüssigkeit der Schläuche einer lebenden Pflanze eintauchte. Auch fand er, dass die Auflösung ohne alle Fäulnisserscheinungen erfolgt. Hooker hält es nach seinen Beobachtungen für wahrscheinlich, dass eine wie Pepsin wirkende Substanz von der inneren Wand des Schlauches abgegeben wird, aber vorzugsweise, nachdem thierische Substanzen in die saure Flüssigkeit gelangt sind. Nach seiner Ansicht würde demnach ein wirksames Secret von gereizten Drüsen secernirt werden. Ueber die Art der Lös-

1) Vergl. diese Ber. Sitzung v. 8. Nov. 1874 u. Sitzung v. 13. Dec. 1875.

ung der Eiweisskörper, ob sie als solche gelöst werden, oder ob in den Lösungen unverdaute Eiweisskörper nicht mehr vorhanden sind, scheint Hooker Versuche nicht angestellt zu haben. Bei dieser Sachlage nahmen wir uns vor, sobald wie uns Material zu Gebote stand, das Nepenthessecret in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen, nicht als ob wir in die Angaben Hooker's irgend welches Misstrauen setzten, unsere bereits gewonnenen Erfahrungen liessen uns vielmehr ihre Richtigkeit voraussetzen, wohl aber um das Verhalten des Nepenthessecretes mit jenem der von uns aus verschiedenen Pflanzen erhaltenen peptonbildenden und diastatischen Fermente genauer zu vergleichen. Herrn Reess, der uns vom Anbeginne unserer Untersuchungen mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit durch Rath und That hülfreich zur Seite stand, wofür wir ihm auch an dieser Stelle aufrichtigsten Dank sagen, verdanken wir auch in diesem Falle das zur Untersuchung erforderliche Material. Er erhielt es durch die Gefälligkeit des Herrn Gaerdt, Inspector der Borsig'schen Gärten in Moabit, und wurde die Aufsammlung und Verwahrung des Secrets unter Mitwirkung des Hrn. Bretschneider, z. Z. in Berlin, bewerkstelligt. Das Secret wurde in der Art gewonnen, dass die gefüllten Kannen verschiedener Nepenthesspecies, hauptsächlich *Nepenthes phyllamphora* Willd. und *N. gracilis* Korth. von Zeit zu Zeit entleert wurden, und zwar wurde beim Sammeln das Secret solcher Kannen, in welche bereits Insecten eingedrungen waren, und deren Inhalt Insectenreste enthielt, von jenem, welches frei von Insecten erschien, getrennt aufgefangen. Die so gewonnenen Secrete kamen uns in reinen, wohlverwahrten und versiegelten Gläschen zu.

Die darin enthaltene Flüssigkeit war nahezu farblos, schwach opalisirend bis ganz klar, völlig geruchlos und von verschiedener Consistenz. Der Inhalt einiger Gläschen war mehr dickflüssig, der anderer rein wässrig dünnflüssig. Ein irgendwie ausgesprochener Geschmack war nicht wahrzunehmen. Die Flüssigkeit aus nicht gereizten Drüsen stammend reagirte neutral oder höchstens kaum bemerklich sauer, jene aus gereizten Drüsen aber röthete Lackmus entschieden. Die Röthung des Papieres verschwand beim Liegen an der Luft nicht vollständig. Wir erwähnen dieses Umstandes insbesondere deshalb, weil Hooker das Nepenthessecret stets sauer reagirend fand.

Zu den Verdauungsversuchen wurde mit Bezugnahme auf

Hooker's Vermuthung, wonach die wie Pepsin wirkende Substanz erst dann secernirt würde, nachdem thierische Stoffe, z. B. Insecten in die Kannen gelangt sind, zunächst das Secret aus gereizten Drüsen, dann aber auch jenes aus nicht gereizten verwendet, nachdem bei ersterem die darin enthaltenen Insectenreste durch Coliren entfernt waren.

I. Versuche mit aus gereizten Drüsen stammenden Secreten.

1) Nach der Grünhagen'schen Methode durch höchst verdünnte Salzsäure (2 pr. m. Säuregehalt) zur Gallerte aufgequollenes Fibrin aus Ochsenblut, von der anhängenden Salzsäure durch Pressen möglichst vollständig befreit, verhielt sich gegen das Secret folgendermaassen. Eine Flocke in das Secret gebracht, löste sich darin bei einer Temperatur von +40° C. in $^{3}/_{4}$ bis 1 Stunde nahezu vollständig zur schwach opalisirenden Lösung auf. Betrug die Temperatur 20° C., so erfolgte die Lösung erst innerhalb 2 Stunden, war aber ebenso vollständig. Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure von 0.2 pCt. Säuregehalt beschleunigte die Lösung so sehr, dass sie schon in $^{1}/_{4}$ Stunde erfolgte. Vergleichende Versuche mit nach der Wittich-Hüfner'schen Methode aus Schweinsmagen gewonnener Pepsinlösung zeigten, dass hier die Wirkung nicht rascher und nicht vollständiger war, wie bei dem Nepenthessecrete. Nach zweistündiger Einwirkung des Secretes auf das Fibrin blieben die filtrirten Lösungen beim Kochen völlig klar, wurden weder durch Mineralsäuren, noch nach Zusatz von Essigsäure durch Ferrocyankalium gefällt, wohl aber durch Sublimat, Gerbsäure und Phosphorwolframsäure. Mit Natronlauge und höchst verdünnter Kupfersulfatlösung gaben sie prachtvoll rein und gesättigt rosarothe Färbung (Biuretreaction). Die letztere war ebenso intensiv wie bei durch Pepsin verflüssigtem Fibrin.

Controlversuche mit verdünnter Salzsäure (2 p. m. Säuregehalt) und gallertigem Fibrin gaben wie in allen früheren Fällen völlig negative Resultate. Ebenso verhielt sich das Secret selbst gegen obiges Reagens negativ.

2) Kleine Scheibchen von geronnenem Hühnereiweiss mit dem Secrete und ein oder zwei Tropfen höchst verdünnter Salzsäure in Wechselwirkung gebracht, erschienen nach 24stün-

diger Einwirkung bei +20° C. an den Kanten angegriffen und durchscheinend. Das Filtrat gab mit Natronlauge und verdünnter Kupfersulfatlösung deutliche Biuretreaction (rosarothe Färbung).

3) Rohes Fleisch in derselben Weise behandelt, wurde bald an den Kanten durchscheinend, quoll etwas und ging theilweise in Lösung ohne alle Fäulnisserscheinungen. Nach 48stündiger Einwirkung war eine weitere Veränderung nicht mehr zu bemerken. Das Filtrat blieb beim Kochen klar, gab mit Essigsäure versetzt, mit Ferrocyankalium keine Fällung, wurde aber durch Sublimatlösung und durch Gerbsäure gefällt. Phosphorwolframsäure gab eine im Ueberschusse des Fällungsmittels verschwindende Trübung. Natronlauge und verdünnte Kupfersulfatlösung gab einen geringen blauen Niederschlag. Nachdem sich derselbe abgesetzt hatte, erschien die darüber entstehende Flüssigkeit deutlich blassrosa gefärbt.

4) Legumin in gleicher Weise behandelt, erschien nach 24stündiger Einwirkung bei 20° C. etwas gequollen und an den Kanten durchscheinend. Das Filtrat gab die Biuretreaction sehr entschieden.

5) Leim (Knochenleim) mit dem Secrete und ein paar Tropfen der mehrerwähnten verdünnten Salzsäure übergossen, hatte sich bei mittlerer Temperatur nach 24stündiger Einwirkung nahezu vollständig aufgelöst. Die filtrirte Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt, gelatinirte nicht, sondern behielt die Consistenz eines dicken Syrups, hatte mithin die Gelatinirungsfähigkeit verloren.

6) Wurde dünner Stärkekleister mit dem Secrete vermischt und die Mischung 24 Stunden lang bei einer Temperatur von +20—30° C. sich selbst überlassen, so fand keinerlei Einwirkung statt. Das Filtrat war optisch inactiv, reducirte die Fehling'sche Flüssigkeit nicht, selbst nicht beim Kochen, und enthielt mithin keinen Zucker.

II. Versuche mit aus nicht gereizten Drüsen stammenden Secreten.

Die Wirkung dieses, wie bereits bemerkt, neutral reagirenen Secretes wurde zunächst an gequollenem Fibrin studirt. Auch ier wurde das gallertartig gequollene Fibrin so lange ausgeaschen, bis die saure Reaction nahezu völlig verschwunden war.

Flocken von diesem Fibrin in das Secret gebracht, erlitten innerhalb mehrerer Stunden bei +20 bis 30° C. keine bemerkliche Veränderung. Nach 24stündiger Einwirkung schien sich das Fibrin etwas contrahirt zu haben, aber von Lösung war keine Rede. Das Filtrat gab mit Natronlauge und Kupfersulfatlösung einen blauen Niederschlag, und die darüber stehende Flüssigkeit zeigte einen kaum bemerkbaren Stich ins Rosarothe. Anders verhielt sich die Sache wenn dem Gemisch von Fibrinflocken und neutralem Secrete 2—3 Tropfen der mehrerwähnten höchst verdünnten Salzsäure zugesetzt waren. Dann löste sich das Fibrin bis auf einen ganz geringen häutigen Rest innerhalb 1½ Stunden, und verhielt sich die Lösung in allen Stücken so, wie die durch ursprünglich schon saures Secret vermittelte. Versuche über die Natur der Säure des gereizten Secretes anzustellen, verbot die beschränkte Menge des Materials. Salzsäure dürfte aber jedenfalls auszuschliessen sein. Da nun der Eine von uns in dem Secrete von *Drosera rotundifolia* Ameisensäure neben höheren Fettsäuren (wahrscheinlich Propionsäure oder Buttersäure) nachgewiesen hatte [1]), studirten wir zunächst das Verhalten des mit Ameisensäure schwach angesäuerten neutralen Secretes. Der Erfolg war ein geradezu überraschender. Bringt man aufgequollenes, von der anhängenden Salzsäure sorgfältig befreites Fibrin in das Secret und fügt 3 bis 4 Tropfen verdünnter Ameisensäure hinzu, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan Lösung. Nach kurzer Zeit sind von den Fibrinflocken kaum bemerkbare häutige Reste übrig. Bei der höchst vorsichtigen Neutralisation des Filtrates mit verdünnter Natronlauge entstand ein sehr geringes Neutralisationspräcipitat. Wurde dieses durch Filtration entfernt, so gab die Lösung keine der für Eiweisskörper characteristischen Reactionen mehr, die Biuretreaction aber in grosser Intensität. Controlversuche mit Ameisensäure und Fibrin allein ergaben starkes Aufquellen des Fibrins zu einer geléeartigen Masse mit partieller Lösung desselben. Die filtrirte Lösung lieferte ein sehr starkes Neutralisationspräcipitat, und Natronlauge und verdünnte Kupfersulfatlösung riefen keine rosarothe, sondern rein blaue Färbung in de Lösung hervor.

---

1) M. Reess und H. Will, Bot. Zeit. 1875, No. 44, p. 713. (Einig Bemerkungen über fleischessende Pflanzen.)

Versuche, bei welchen die neutralen Secrete mit Essigsäure und mit Propionsäure angesäuert wurden, ergaben ähnliche Resultate, wie die Versuche mit dem an und für sich sauren Secrete, d. h. die Wirkung dieser Säuren ist eine schwächere, wie jene der Ameisensäure. Unter gleichen Bedingungen ist die Wirkung der Propionsäure wieder schwächer, wie jene der Essigsäure. Bei einer Temperatur von 20 bis 30° C. ist das Fibrin erst nach 2 bis 3 Stunden völlig gelöst. Auch waren in der filtrirten Lösung vorwiegend noch Eiweisskörper enthalten und gab die Lösung die Biuretreaction nur sehr schwach. Viel günstigere Erfolge wurden unter Anwendung von Aepfelsäure und der Citronensäure erzielt. Beim Ansäuern des Secretes mit der erstgenannten Säure wurde das Fibrin bei gewöhnlicher Temperatur schon nach 10 Minuten nahezu völlig gelöst. Wurde das Filtrat sofort nach der Lösung auf Peptone geprüft, so war die Biuretreaction zwar schon erkennbar, aber schwach. Wurde dagegen die Prüfung auf Eiweisskörper und Peptone erst nach etwa 2 Stunden vorgenommen, so war das Neutralisationspräcipitat nur sehr gering und die Biuretreaction entschieden deutlicher.

Noch wirksamer wie die Aepfelsäure erwies sich die Citronensäure. Nach zweistündiger Einwirkung des Verdauungsgemisches auf gequollenes Fibrin, welches übrigens bereits in weit kürzerer Zeit in Lösung gegangen war, gab die filtrirte Lösung ein nur sehr geringes Neutralisationspräcipitat mehr, aber eine intensive Biuretreaction, wie bei der Anwendung von Ameisensäure. Controlversuche mit Aepfelsäure und Fibrin und Citronensäure mit Fibrin allein gaben völlig negative Resultate. Aus der von uns wiederholt beobachteten Erscheinung, dass die erhaltenen Lösungen, sofort nach der Lösung geprüft, noch viel Eiweisskörper als solche enthalten, während bei längerer Einwirkung des Secretes die Reactionen der Eiweisskörper allmählig verschwinden und jenen der Peptone Platz machen, scheint hervorzugehen, dass die Peptonbildung ein zweites, und nicht das ste Stadium der Einwirkung des Fermentes bezeichnet, doch ären zur endgültigen Erledigung dieser Frage eingehende Unterıchungen nöthig.

Mit den vorstehenden Beobachtungen mussten wegen der be-ɔhränkten Menge des Materials für jetzt unsere Untersuchungen ren Abschluss finden. Von besonderem Interesse wäre die Er-

mittelung der Natur der freien Säure des sauren Secretes und die Isolirung des darin enthaltenen peptonbildenden Fermentes. Vielleicht dass es gelingt, uns die zu derartigen Versuchen nöthigen Mengen von Secret zu verschaffen. Unsere Beobachtungen bestätigen aber nicht nur die Hooker'schen Angaben über die verdauende Kraft des Nepenthessecretes in allen Punkten, sondern sie lehren gleichzeitig, dass es sich hier so wie bei anderen von uns im Pflanzenreiche nachgewiesenen Fermenten um wahre Peptonwirkungen handelt, und zwar um so energische und gleichzeitig denjenigen des thierischen Pepsins so analoge, dass wir den sauren Saft der Nepenthesschläuche geradezu als eine pflanzliche Pepsinlösung zu bezeichnen keinen Anstand nehmen. So wie Pepsin allein ohne Gegenwart freier Säure keine verdauende Wirkungen ausübt, so auch das neutrale Secret von Nepenthes. So wie Pepsinlösungen keine diastatischen Wirkungen ausüben, so auch das saure Nepenthessecret, und so wie endlich Magensaft und saure Pepsinlösungen auf Leim nicht einfach lösend wirken, sondern denselben in Leimpepton, d. h. eine Substanz verwandeln, welche die Gelatinirungsfähigkeit des Leims nicht besitzt (de Bary, Metzler, Fede, Schweder), so wirkt auch das Nepenthessecret, wenn sauer, auf Leim nicht einfach lösend, sondern gleichzeitig umsetzend.

Ueber das Ostruthin

von

E. v. Gorup-Besanez.

Vor zwei Jahren beschrieb ich einen von mir aufgefundenen neuen krystallisirbaren Bestandtheil der Imperatoriawurzel: das Ostruthin [1]). Die aus beträchtlichen Mengen Imperatoriawurzel erhaltenen Quantitäten reichten zur Feststellung seiner Zusammensetzung und seiner wichtigeren Eigenschaften hin, nicht aber zu einem eingehenden Studium desselben, welches ich mir bis zu einer Zeit vorbehalten musste, wo ich über reichlicheres Material verfügen konnte.

Seit jener Zeit habe ich allmählich über 200 Kilo Imperatoriawurzel verarbeitet und ist es mir gelungen, die Ausbeute an

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. VII S. 564.

Ostruthin nicht unerheblich zu steigern, indem ich die frühere Darstellungsmethode in einigen Puncten modificirte. Die Imperatoriawurzel bezog ich aus derselben Quelle wie die frühere, nämlich durch Herrn Apotheker Fuchs in Kempten.

Darstellung des Ostruthins. Junge, ein- bis zweijährige Imperatoriawurzel wird fein geschnitten und in geräumigen Ballons mit Weingeist von 85—90 Proc. bei + 50 bis 60° digerirt. Es ist dahin zu sehen, dass der Weingeist nicht ins Kochen kömmt. Diese Behandlung wird ein- bis zweimal, jedenfalls aber so oft wiederholt, bis sich der Weingeist nicht mehr bemerklich färbt, hierauf der weingeistige Auszug colirt, der Rückstand gelinde ausgepresst und die vereinigten Lösungen aus dem Wasserbade so lange destillirt, bis etwa $^2/_3$ übergegangen sind. Der dann noch dünnflüssige Rückstand wird hierauf im Wasserbade oder Sandbade weiter verdunstet, bis er nach dem Erkalten dickflüssig wird. Man erhält so ein braungefärbtes, stark fadenziehendes Extract, welches man nun mit einem Gemisch von 3 Thl. Aether und 1 Thl. Ligroin von niederem Siedpunct behandelt, und zwar so oft, als dieses Lösungsmittel noch etwas aufnimmt, wobei man beobachtet, dass der Rückstand allmählich so pflasterartig zähe wird, dass er sich kaum mehr bearbeiten lässt. Die erhaltenen Auszüge versetzt man sodann mit Ligroin so lange, als sich durch diese Behandlung noch schmierige braune Absätze ausscheiden. Man decantirt die darüber stehende nun grünlich-gelb gefärbte etwas trübe Flüssigkeit und überlässt sie in grossen flachen Schalen der freiwilligen Verdunstung. Meist scheidet sich nun abermals ein öliger Absatz aus, dann aber bei weiterem Verdunsten erhält man eine reichliche Krystallisation von gelb gefärbtem und noch mit etwas harziger Masse durchsetztem Ostruthin. Wenn eine weitere Vermehrung der Krystalle nicht mehr wahrzunehmen ist, giesst man die darüber stehende Flüssigkeit ab und streicht den Krystallbrei auf poröse Gypsplatten, die zur Reinigung ganz ausgezeichnete Dienste leisten, da sie jene schmierige, die Krystalle durchsetzende Masse sehr rasch und nahezu vollständig einsaugen. Ist dies geschehen, so löst man die Krystalle in Aether auf, versetzt die Lösung abermals mit Ligroin bis zur bleibenden Trübung und überlässt die Flüssigkeit wohlbedeckt einige Stunden der Ruhe. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich meist noch ein geringer brauner, ölig-schmieriger Absatz gebildet, von welchem man die Lösung decantirt. Durch

freiwilliges Verdunsten der letzteren erhält man nun das Ostruthin nur mehr wenig gefärbt. Die Mutterlaugen von den Ostruthinkrystallisationen scheiden bei weiter fortgesetzter freiwilliger Verdunstung in der Regel nur wenig Krystalle mehr ab.

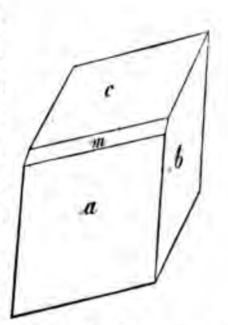
Das so gewonnene Ostruthin reinigt man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether und erhält es so in derben glänzenden, aber auch nach wiederholtem Umkrystallisiren stets etwas gelblich gefärbten Krystallen. Löst man das Ostruthin aber in Alcohol auf und versetzt die alcoholische Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, so erfüllt sich die Flüssigkeit sehr bald mit haarfeinen seideglänzenden Nadeln, die einen kaum merklichen Stich ins Gelbliche zeigen.

Die in meiner ersten Mittheilung (l. c.) beschriebene Reinigung des Ostruthins durch Auflösen in verdünnter Kalilauge und Ausfällen mit Kohlensäuregas ist, wenn man nach dem von mir in Vorstehendem beschriebenen Verfahren arbeitet und für möglichst vollständige Entfernung der harzigen Verunreinigungen Sorge trägt, nicht nöthig, und konnte ich diesmal auch den bei meinen ersten Versuchen nach dem Ausfällen der kalischen Lösung mit Kohlensäure gelöst bleibenden, und durch Essigsäure fällbaren Körper nicht wieder auffinden. Während nach dem von mir früher befolgten Verfahren die Ausbeute an rohem Ostruthin sich nicht über 0,25 Proc. erhob, erhielt ich nach dem späteren 0,58 Proc. ziemlich reines Rohproduct, doch lässt die vollständige Reinigung desselben die Menge beträchtlich zusammenschwinden.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Ostruthins. Wie bereits erwähnt, erhält man das Ostruthin beim freiwilligen Verdunsten seiner ätherischen Lösungen in grösseren derben Krystallen, welche ich in meiner ersten Mittheilung auf ihren Habitus hin als wahrscheinlich rhombische bezeichnete. Nach den Messungen jedoch, die mein College Fr. Pfaff an den Krystallen vorzunehmen so freundlich war, gehören dieselben dem triklinen Systeme an, wie sich aus seiner nachstehenden Mittheilung ergibt..

„Die mir übergebenen Krystalle gehören dem triklinen Sy-„steme an. Auf den ersten Blick erscheinen sie als spitze Rhom-„boëder, und in den allermeisten Fällen sind nur die drei Flächen-„paare a, b und c ausgebildet, was diesen Schein noch vermehrt. „Unter einer sehr grossen Zahl untersuchter Krystalle zeigte sich

„jedoch zuweilen eine Fläche m, nur zwei-„mal an jedem Krystalle auftretend. In ei-„nem einzigen Falle war noch eine kleine „Abstumpfung der Ecke c, b, a zu bemerken. „Zu einer scharfen Messung der Winkel eig-„neten sich die Krystalle nicht: einmal ihrer „geringen Grösse wegen, dann aber auch, weil „sie nicht ganz ebenflächig ausgebildet waren. „Doch ergab die Messung dreierlei Kanten-„winkel von beiläufig 105°, 107°, 108°. Auch „das optische Verhalten der Krystalle steht damit in Ueberein-„stimmung, indem dieselben sich entschieden optisch zweiachsig „erwiesen“.



Zu den von mir in meiner ersten Mittheilung (l. c.) gemachten Angaben über die Eigenschaften des Ostruthins habe ich weder Wesentliches hinzuzufügen, noch etwas daran zu berichtigen. Der Schmelzpunct wurde bei wiederholten Versuchen constant bei 115° C., der Erstarrungspunct bei 91° C. gefunden. Zuerst erstarrt es zu einer gelblich durchscheinenden, wachsartigen Masse, welche sich aber bald in eine strahlig-krystallinische verwandelt. Es ist geruchlos, nahezu geschmacklos und lässt sich leicht zu einem weissen stark electrischen Pulver zerreiben. Rasch auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, bräunt sich, fängt Feuer, brennt mit leuchtender russender Flamme und hinterlässt eine glänzende, bei weiterem Erhitzen ohne Rückstand verbrennliche Kohle. Vorsichtig in einem Retörtchen über seinen Schmelzpunct erhitzt, färbt es sich gelb, dann bräunlich und entwickelt unter feinblasigem Aufschäumen Dämpfe, welche sich in der Vorlage zu einem dicklichen blassgelben Oele von Canadabalsam-ähnlichem Geruche verdichten, während in dem Retörtchen eine schwarze kohlige Masse zurückbleibt. Ostruthin ist unlöslich in kaltem, nur spurenweise löslich in kochendem Wasser, in welchem es zusammensintert ohne zu schmelzen, wenig löslich in Benzol und Petroleumäther, leicht löslich dagegen in Alcohol und Aether. Kalter Alcohol nimmt weniger davon auf wie heisser, während es in Aether auch bei gewöhnlicher Temperatur sich sehr leicht und reichlich löst. Die alcoholische Lösung fluorescirt schwach himmelblau, vermischt man sie aber mit etwas Wasser, so zeigt sich prachtvoll blaue Fluorescenz, nur mit jener der Aesculinlösungen vergleichbar. Vermischt man die alcoholischen Lösungen

mit Wasser bis zur bleibend milchigen Trübung, so fällt das Ostruthin allmählich in haarfeinen Nadeln oder Blättchen heraus. Die Lösungen des Ostruthins sind ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben und optisch inactiv.

Das Ostruthin ist stickstofffrei. Der Elementaranalyse unterworfen, lieferte es Zahlen, welche, wie bereits in meiner ersten Mittheilung ausgeführt wurde, als einfachsten Ausdruck seiner Zusammensetzung zur empirischen Formel

$$C_{14}H_{17}O_2$$

führen. Substanz von verschiedenen Darstellungen und aus verschiedenem Material gab bei der Elementaranalyse theils mit Bleichromat, theils mit Kupferoxyd und Sauerstoff ausgeführt, folgende Zahlen:

I. 0,2798 Gr. gaben 0,7953 Kohlensäure und 0,2001 Wasser;
II. 0,1515 Gr. gaben 0,4255 Kohlensäure und 0,107 Wasser;
III. 0,2295 Gr. gaben 0,645 Kohlensäure und 0,160 Wasser;
IV. 0,1968 Gr. gaben 0,556 Kohlensäure und 0,1454 Wasser;
V. 0,302 Gr. gaben 0,856 Kohlensäure und 0,2168 Wasser;
VI. 0,173 Gr. gaben 0,4884 Kohlensäure und 0,126 Wasser;
VII. 0,2354 Gr. gaben 0,666 Kohlensäure und 0,1679 Wasser;
VIII. 0,362 Gr. gaben 1,026 Kohlensäure und 0,2546 Wasser.

Diese Werthe geben nachstehende, den berechneten zur Seite gestellte procentische Zahlen.

	At.	berechnet	
Kohlenstoff	14	168	77,42
Wasserstoff	17	17	7,83
Sauerstoff	2	32	14,75
		217	100,00

gefunden

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
77,52	76,60	76,65	77,05	77,30	76,99	77,18	77,29
7,95	7,85	7,75	8,28	7,97	8,09	7,92	7,81.

Verbindungen des Ostruthins. Das Ostruthin löst sich in Wasser, dem einige Tropfen Kalilauge zugesetzt sind, zu einer gelben stark blau fluorescirenden Flüssigkeit und ganz ebenso verhält es sich gegen Natronlauge. Aus diesen Lösungen wird es durch Einleiten von Kohlensäure unverändert gefällt und kann man dieses Verfahren, wie bereits erwähnt, zur völligen Reinigung des Ostruthins benützen. Die Verbindungen des Ostruthins

mit Kalium und Natrium zu isoliren, gelingt ihrer ungemeinen Unbeständigkeit halber nicht. Löst man Ostruthin in Alcohol auf, dem etwas Kalilauge zugefügt ist und setzt Aether hinzu, so tritt starke Trübung ein, bald aber färbt sich das Ganze grünbraun, es setzt sich allmählich ein ebenso gefärbter harziger Bodensatz ab, und die darüber stehende Flüssigkeit erscheint bei auffallendem Lichte intensiv dunkelblau. In wässrigem Ammoniak löst sich das Ostruthin etwas schwieriger zu einer ebenfalls gelben fluorescirenden Flüssigkeit, die sich rasch bräunlich färbt. Ueberlässt man dieselbe der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich in dem Maasse, als Ammoniak abdunstet, stark glänzende, platte Nadeln aus, welche aus unverändertem Ostruthin bestehen. Die alcoholische Lösung des Ostruthins wird durch weingeistige Auflösungen von Bleizucker, Sublimat, Silbernitrat und Eisenchlorid nicht gefällt, und auf Zusatz von Aether zu diesen Lösungen fällt nichts heraus. Durch wässerige Lösungen der Metallsalze entstehen Niederschläge, welche aus unverändertem Ostruthin bestehen.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Ostruthins zu Chlor- und Bromwasserstoffsäure.

Salzsaures Ostruthin. Leitet man in eine mässig concentrirte alcoholische Auflösung von Ostruthin trockenes salzsaures Gas ein, so wird letzteres vollkommen absorbirt. Die Lösung färbt sich allmählich bräunlich, erwärmt sich und verliert sehr bald ihre Fluorescenz. Unterbricht man das Einleiten des Gases nach eingetretener Sättigung und lässt die Flüssigkeit mehrere Stunden lang an einem kühlen Orte stehen, so erstarrt sie, falls sie genügend concentrirt war, zu einem schneeweissen, aus warzigen Krystallaggregaten bestehenden Krystallbrei. Hat sich wegen ungenügender Concentration der Lösung nach längerem Stehen nichts abgeschieden, so erfolgt die Ausscheidung der Krystalle alsbald, wenn die Lösung bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt wird. Zur Reinigung wird die Krystallmasse auf ein Filter geworfen und auf selbem so lange mit kaltem Wasser chgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reat, hierauf zwischen Papier gepresst, in Aether gelöst, und die rirte ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, bei sich die Verbindung in blumenkohlartigen warzigen Kryılldrusen abscheidet. Man reinigt durch wiederholtes Umkry-

stallisiren aus Aether, und trocknet im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure.

Die qualitative Analyse ergab den Körper als einen chlorhaltigen, und die quantitative lieferte Zahlen, welche zur Formel des salzsauren Ostruthins

$$C_{14}H_{17}O_2,HCl$$

führen, wie sich aus den nachstehenden, bei den Analysen erhaltenen Werthen ergibt:

I. 0,1935 Gr. gaben 0,475 Kohlensäure und 0,134 Wasser;
II. 0,171 Gr. gaben 0,4155 Kohlensäure und 0,115 Wasser;
III. 0,2982 Gr. gaben 0,165 Chlorsilber = 0,0408 Chlor.
IV. 0,3758 Gr. gaben 0,2166 Chlorsilber = 0,0535 Chlor.

	At.	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	14	168	66,27	66,94	66,27
Wasserstoff	18	18	7,10	7,69	7,47
Chlor	1	35,5	14,00	13,68	14,23
Sauerstoff	2	32	12,63	—	—
		253,5	100,00.		

Die Formel $C_{14}H_{17}O_2,HCl$ verlangt ferner:

	Mol.	berechn.	gefunden		Mittel
1 Mol. Ostruthin	217	85,61	85,93	85,13	85,53
1 Mol. Salzsäure	36,5	14,39	14,07	14,87	14,47
	253,5.				

Das salzsaure Ostruthin krystallisirt in feinen schlecht ausgebildeten, meist radial gestellten Nadeln und erscheint, wenn völlig trocken, als ein kreidiges, völlig geschmack- und geruchloses Krystallaggregat, welches sich leicht zu einem schneeweissen electrischen Pulver zerreiben lässt. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es, bräunt sich, fängt Feuer und verbrennt mit leuchtender grüngesäumter Flamme ohne Rückstand. Es scheint nicht unzersetzt zu schmelzen. Zwischen 80 bis 90° C. bereits sintert es zusammen, färbt sich etwas und entwickelt Salzsäure. Wenige Grade über 100° schmilzt es zu einem gelblichen Oele, welches beim Erkalten wachsartig erstarrt, und diesen Zustand Monate lang beibehält. Wenn geschmolzen, hat es seine Krystallisationsfähigkeit verloren und ist partiell zersetzt. In kaltem Wasser ist es völlig unlöslich, durch kochendes wird es unter Freiwerden von Salzsäure partiell zersetzt; leicht löslich ist es in Alcohol, nament-

lich in warmem, in Aether, Benzol und Chloroform, wenig löslich in Petroleumäther. Aus den Lösungen in Benzol und Chloroform scheidet es sich beim Verdunsten amorph ab, und auch aus alcoholischen Lösungen, wenn dieselben zum Kochen erhitzt werden, kann es nicht mehr krystallisirt erhalten werden. Es scheidet sich dann als eine harzige Masse aus, welche terpentinähnlich, gelb, zähe und klebend ist. Die Lösungen des salzsauren Ostruthins reagiren vollkommen neutral; aus seiner weingeistigen Lösung fällt eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silber Chlorsilber. Durch Alkalien wird die Verbindung unter Bildung von Chlormetall sofort zersetzt, ebenso wirkt Natriumamalgam.

Bromwasserstoffsaures Ostruthin. Leitet man in eine concentrirte alcoholische Lösung von Ostruthin Bromwasserstoffgas ein [1]), so sind die Erscheinungen genau dieselben wie bei der analogen Darstellung des salzsauren Ostruthins. Das Gas wird begierig absorbirt, die Lösung verliert ihre Fluorescenz, färbt sich bräunlich, erwärmt sich, zeigt aber weiter keine Veränderung. Unterbricht man das Einleiten des Gases, wenn dasselbe nicht mehr absorbirt wird, so erstarrt die Lösung nach dem Erkalten zu einem blendend-weissen, aus kugeligen Krystallaggregaten bestehenden Krystallbrei. Die so erhaltene bromwasserstoffsaure Verbindung ist aber viel zersetzbarer wie die salzsaure. Wirft man den Krystallbrei auf ein Bunsen'sches Saugfilter, so färbt er sich alsbald unter Freiwerden von Brom bräunlich, noch mehr findet dies beim Pressen der Krystallmasse statt. Löst man dieselbe hierauf in Aether, so wird fortwährend Brom frei, die Lösung färbt sich braunroth und nach freiwilligem Verdunsten des Aethers scheidet sich eine nun amorph gewordene harzige Masse aus. Unter diesen Umständen musste auf eine Analyse der Verbindung verzichtet werden. Doch kann es wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass sie, dem chlorwasserstoffsauren Ostruthin entsprechend, nach der Formel

$$C_{14}H_{17}O_2,HBr$$

1) Die zur Gewinnung eines länger andauernden Stromes von Bromwasserstoffgas von Kaysser empfohlene Methode (A. F. Kaysser: vergleichende Untersuchung der Säuren $C_8H_6O_3$ aus dem Trimethylenglycol etc. Inauguraldissertation. Münch. 1875) habe ich dabei mit Vortheil angewendet. Dieselbe ist sehr zu empfehlen, vorausgesetzt, dass man die Mischung nur sehr mässig erwärmt.

zusammengesetzt ist. Ein

Jodwasserstoffsaures Ostruthin zu erhalten, gelang in keiner Weise. Beim Einleiten von Jodwasserstoffgas, entwickelt nach dem von Bannow beschriebenen Verfahren, fand zwar Absorption des Gases, sofort aber auch Jodausscheidung statt, durch welche sich die alcoholische Lösung sofort braun färbte. Aus der gesättigten Lösung schieden sich braune, harzige, jodhaltige Massen ab.

Zersetzungsderivate des Ostruthins. Das Ostruthin zeigt geringe Neigung, die an es in der Form chemischer Reagentien gerichteten Fragen so präcis zu beantworten, dass ein tieferer Einblick in seinen Bau gewonnen würde. Seine Zersetzbarkeit ist eine sehr grosse, seine Zersetzungsproducte aber sind zum guten Theile amorphe, näherer chemischer Erforschung unzugängliche Harze, und die bei anderen Molecülen zu glatten Spaltungen mit Erfolg in Anwendung gezogenen Methoden lassen hier meist im Stiche.

Acetylostruthin. Erhitzt man gleiche Molecüle von Ostruthin und Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade, so löst sich das Ostruthin sehr bald zu einer bräunlichen dicklichen Flüssigkeit. Nach 12stündiger Einwirkung erkalten gelassen, zeigt sich der Inhalt der Röhre mit perlmutterglänzenden Krystallblättchen erfüllt. Nach dem Oeffnen der Röhre macht sich nicht der geringste Druck bemerklich, wohl aber deutlicher Geruch nach Essigsäure. Zur Trennung der Krystalle von der sie durchsetzenden braunen Flüssigkeit bringt man den Krystallbrei auf ein Bunsen'sches Saugfilter, lässt vollständig absaugen und presst die Krystalle hierauf in einer Holzpresse zwischen Papier. In heissem Alcohol gelöst, krystallisirt der Körper nach dem Erkalten in seideglänzenden Blättchen aus.

Dieselbe Verbindung erhält man, wie die Analysen ergaben, und viel bequemer, wenn man Ostruthin mit einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid in einem Kolben am Rückflusskühler kocht. Das Ostruthin löst sich bald auf, die Lösung färbt sich bräunlich, erleidet aber nach 3stündigem Kochen keine weitere Veränderung. Nach dem Erkalten erfolgt keinerlei Abscheidung; giesst man aber die erkaltete Lösung in Wasser, so scheidet sich sofort ein schweres gelbliches Oel aus, welches sich alsbald in weisse Krystallblättchen verwandelt. Zur Reinigung werden die Krystalle auf ein Filter geworfen und auf demselben so lange mit

Wasser ausgewaschen, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagirt. Man presst sie sodann aus und krystallisirt sie aus warmem Alcohol um. Die Analyse der nach beiden Methoden erhaltenen Krystalle ergab, dass sie

Monacetylostruthin:

$$C_{14}H_{16}(C_2H_3O)O_2$$

sind, und dass demgemäss, (die obige Formel des Ostruthins als Molecularformel zu Grunde gelegt), das Ostruthin nur eine Hydroxylgruppe enthält, da es auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Acetsäureanhydrid nicht gelingt, mehr wie ein Acetyl in das Molecül des Ostruthins einzuführen. Die Analysen des Monacetylostruthins lieferten nachstehende Zahlen:

I. 0,165 Gr. Substanz gaben 0,446 Kohlensäure und 0,110 Wasser;

II. 0,2653 Gr. gaben 0,7205 Kohlensäure und 0,1742 Wasser;

III. 0,153 Gr. gaben 0,4175 Kohlensäure und 0,103 Wasser.

Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und Sauerstoff ausgeführt.

Hieraus berechnen sich nachstehende Werthe:

$C_{14}H_{16}(C_2H_3O)O_2$	At.	berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	16	192	74,13	73,76	74,06	74,42
Wasserstoff	19	19	7,33	7,40	7,30	7,48
Sauerstoff	3	48	18,54			
		259	100,00.			

Das Acethylostruthin krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die aber so wenig regelmässig ausgebildet sind, dass das Krystallsystem, welchem sie angehören, nicht mit Sicherheit bestimmbar ist. Es schmilzt bei + 78° C. und erstarrt zwischen + 40 und 50°. Genau lässt sich der Erstarrungspunct nicht bestimmen, da es nur allmählich aus dem flüssigen in den starren Aggregatzustand zurückkehrt. An der Luft erhitzt, bräunt es sich, bläht sich auf, fängt Feuer und verbrennt mit leuchtender Flamme ohne Rückstand. Es löst sich weder in kaltem, noch in kochendem Wasser; in letzterem schmilzt es und nach längerem Stehen nimmt das Wasser saure Reaction an. In Alcohol ist es löslich, reichlicher in kochendem, wie in kaltem, in Aether, Benzol und Chloroform aber löst es sich, wie es scheint, in allen Ver-

hältnissen und fast momentan. Durch Alkalien wird es beim Kochen unter Regeneration der Essigsäure zersetzt. Acetylchlorid eignet sich zur Darstellung des Acetylostruthins nicht, da die in Folge der Einwirkung frei werdende Salzsäure zersetzend auf das Acetylostruthin wirkt, und braune schmierige Producte gebildet werden, aus denen sich eine wohlcharacterisirte Verbindung in keiner Weise isoliren lässt. Wohl aus demselben Grunde gelang es nicht, durch Behandlung von Ostruthin mit Benzoylchlorid ein Benzoylostruthin zu erhalten. Erwärmt man im Wasserbade und am Rückflusskühler Ostruthin mit überschüssigem Benzoylchlorid, so löst sich das Ostruthin sehr bald zu einer braun gefärbten Flüssigkeit auf. Alsbald entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoffgas, es stellt sich feinblasiges Aufschäumen ein, und die Farbe der Flüssigkeit geht durch Braungrün in ein schönes Saftgrün, endlich aber in gesättigtes Indigoblau über. Unterbricht man zu diesem Zeitpuncte das Erwärmen, so hat man nach dem Erkalten eine dickflüssige Masse, die diese Consistenz beibehält, deren Farbe aber nur bei durchfallendem Lichte blau, bei auffallendem dagegen kupferroth mit deutlichem Kupferschimmer erscheint. Zieht man aus dieser Masse die gebildete Benzoësäure durch wiederholtes Auskochen mit Wasser aus, so hinterbleibt eine pflasterartige Masse, welche sich in Alcohol mit blauer Farbe löst, nach dem allmählichen Verdunsten des Alcohols aber sich abermals amorph abscheidet. Sie ist löslich ausserdem in Aether, in heissem Phenol und Anilin, aber auch aus diesen Lösungen, die dieselbe Färbung zeigen, wie die alcoholischen, gelang es nicht, Krystalle zu erhalten.

Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf Ostruthin. Die Methode, welche ich bei dieser Reaction in Anwendung zog, war die von Hlasiwetz[1]) bei zahlreichen Harzen und später auch bei anderen Körpern angewendete. So wie Hlasiwetz selbst in seinen späteren Mittheilungen angab, fand auch ich, dass es zweckmässig ist, auf 1 Thl. des zu behandelnden Körpers das 5- bis 6fache Gewicht an Aetzkali anzuwenden. Es wurden daher 5—6 Th. reines Aetzkali in einer geräumigen Silberschale mit einigen Tropfen Wasser bis zur Lösung erhitzt und allmählich 1 Thl. fein gepulvertes Ostruthin parthienweise eingetragen. Die Masse färbte sich zuerst blassgelb, dann

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXIV. 605.

feuerroth; es stellte sich feinblasiges Schäumen ein und es entwichen aromatisch riechende Dämpfe von entfernt an Cymol erinnerndem Geruche. Als das Aetzkali völlig geschmolzen war, färbte sich die Masse dunkelbraun, wurde krümlich und floss nicht mehr zusammen. In dieser Periode musste, sollte nicht Verkohlung eintreten, das Erhitzen unterbrochen werden. Das von Hlasiwetz angegebene Kennzeichen, das Schmelzen so lange fortzusetzen, bis eine herausgenommene Probe, in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt, keinen Niederschlag mehr gibt, ist beim Ostruthin nicht zu benützen, da hier die Schmelze bis zur beginnenden Verkohlung immer noch Niederschläge gibt. Nach beendigter Reaction wurde die Silberschale sofort durch kaltes Wasser abgekühlt, und die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei sich sofort ein intensiver Geruch nach flüchtigen Fettsäuren entwickelte, in welchem der nach Essigsäure und Buttersäure besonders deutlich hervortrat. Nach dem Erkalten schied sich eine reichliche Menge Kaliumsulfat aus. Zur Entfernung desselben, so wie ziemlich reichlicher dunkelbrauner harziger Zersetzungsproducte wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und das Filtrat so lange mit neuen Parthieen Aether ausgeschüttelt, als sich letzterer noch färbte. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren des Aethers einen braunen, nach Buttersäure und Essigsäure riechenden Syrup, der, um die Fettsäuren möglichst zu entfernen, auf dem Wasserbade längere Zeit mit erneutem Wasser erwärmt wurde. Sodann wurde die durch abermaligen Zusatz von Wasser verdünnte Lösung mit Bleizuckerlösung gefällt, wodurch ein wenig erheblicher bräunlicher flockiger Niederschlag entstand. Das Filtrat davon wurde durch Schwefelwasserstoff entbleit, wobei mit dem Schwefelblei ein grosser Theil der färbenden Verunreinigungen entfernt wurde, das Schwefelblei abfiltrirt und die nun nur mehr schwach weingelb gefärbte Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz verdunstet. Nach wenigen Stunden erstarrte der Rückstand zu einer bräunlich gefärbten Krystallmasse. Von der Mutterlauge durch Absaugen auf dem Bunsen'schen Saugfilter, und dann durch Pressen zwischen Papier befreit, über Schwefelsäure getrocknet, und zwischen zwei Uhrgläsern der Sublimation unterworfen, lieferte dieselbe ein sehr schönes, aus farblosen, glänzenden, strahlig-gruppirten langen Säulen bestehendes Sublimat, welches alle Eigenschaften des Resorcins besass.

Die Krystalle schmolzen bei + 104,5°, wobei übrigens bereits theilweise Sublimation stattfand, schmeckten deutlich süss und lösten sich leicht in Wasser, Alcohol und Aether. Die wässrige Lösung wurde durch Bleizucker nicht gefällt, färbte sich mit Eisenchlorid schwärzlich violett, mit Chlorkalklösung ebenfalls violett; Silberlösung wurde dadurch beim Erwärmen reducirt. Noch sicherer ergab sich die Identität der Krystalle mit Resorcin durch die Weselsky'sche Reaction: ein paar Kryställchen auf einem Uhrglase in Aether gelöst, mit einigen Tropfen salpetrige Säure haltender Salpetersäure versetzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, lieferten sehr bald die characteristischen rothen Kryställchen des Diazoresorcins, welche sich in Ammoniak mit bläulicher Farbe lösten.

Unter diesen Umständen glaubte ich von einer Elementaranalyse absehen zu dürfen und darf der erhaltene Körper wohl unbedenklich als Resorcin angesprochen werden.

Die Ausbeute an Resorcin ist aber eine sehr ungünstige; das Ostruthin wird beim Schmelzen mit Aetzkali zum grossen Theile in kohlige, jeder weiteren chemischen Behandlung unzugängliche Harze verwandelt. Bei einem der verschiedenen Schmelzversuche, welche ich anstellte, um durch Modificationen des Verfahrens eine günstigere Ausbeute an Ostruthin zu erzielen, unterwarf ich die mit verdünnter Schwefelsäure übersättigte Schmelze vor dem Ausschütteln mit Aether der Destillation. Ich erhielt ein Destillat, welches einen entschiedenen Geruch nach Essigsäure und Buttersäure zeigte und auf welchem einzelne ölige Tröpfchen schwammen. Aus demselben wurde ein Silbersalz dargestellt, welches 63,18 Proc. Silber lieferte. Essigsaures Silber verlangt 64,67 Silber. Buttersaures 55,98 Silber. Das Destillat enthielt demnach vorwiegend Essigsäure mit wenig Buttersäure.

Protocatechusäure, welche in dem geringen durch Bleizucker hervorgebrachten Niederschlage enthalten sein musste, konnte darin nicht nachgewiesen werden, dagegen erhielt ich bei einem Schmelzversuche neben Resorcin eine äusserst geringe Menge eines in langen platten Nadeln krystallisirenden Körpers, der in Wasser und Alcohol löslich, in Aether aber unlöslich war und beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand verbrannte. Seine minimale Menge schloss jede nähere Untersuchung desselben aus.

Als Producte der Zersetzung des Ostruthins durch schmelzen-

des Aetzkali wurden demnach Resorcin, Essigsäure und Buttersäure nachgewiesen.

Einwirkung der Salpetersäure auf Ostruthin. Durch Behandlung des Ostruthins mit reiner concentrirter, mit rauchender Salpetersäure und mit einem Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure ein Nitro-ostruthin zu erhalten, gelang mir, obgleich die Versuchsbedingungen mehrfach variirt wurden, in keiner Weise. Von diesen Säuren wird das Ostruthin bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig angegriffen. Allmählich verwandelt es sich in ein auf der Säure oder dem Säuregemisch schwimmendes, durchsichtiges halbflüssiges Harz, welches auf keine Weise krystallisirt erhalten werden konnte und überdiess, wie ein Versuch lehrte, keinen Stickstoff enthielt. Erwärmt man dagegen die Mischung noch so vorsichtig, oder trägt man gepulvertes Ostruthin in mässig erwärmte Salpetersäure ein, so findet sofort eine sehr heftige Reaction statt, es entwickeln sich reichliche rothbraune Dämpfe, das Harz verschwindet und man erhält eine gelbe Lösung, aus welcher Wasser eine höchst geringe Menge eines gelben Pulvers fällt. Das Filtrat, vorsichtig im Wasserbade abgedampft, liefert nichts weiter wie eine reichliche Krystallisation von Oxalsäure. Andere Ergebnisse erhält man bei der Behandlung des Ostruthins mit verdünnter Salpetersäure. Dieser Versuch wurde zunächst in der Absicht angestellt, die Oxydationsproducte des Ostruthins, aus denen möglicher Weise Rückschlüsse auf seine Constitution gezogen werden konnten, kennen zu lernen, wobei namentlich auch die Erwägung ermuthigend wirkte, dass das Ostruthin durch sein Verhalten zu Chlor- und Bromwasserstoffsäure sich dem Terpin ähnlich zeigte, dieses aber bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, wie Hempel nachwies, Toluylsäure, Terephtalsäure und Terebinsäure liefert. Der Verlauf der Operation bewies aber, dass sich die Aehnlichkeit des Terpins und Ostruthins nicht auf die Oxydationsproducte erstreckt.

Erwärmt man Ostruthin mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 Gr. Gew. und 3 Vol. Wasser) in einer geräumigen ɜtorte am Rückflusskühler, so wird auch hier das Ostruthin allählich in ein braungelbes Harz verwandelt, wobei sich Dämpfe ɔn Untersalpetersäure entwickeln. Fährt man aber mit dem Erärmen fort, so löst sich endlich sämmtliches Harz zu einer ɜlben Lösung auf. Das gelinde Sieden musste, um dies zu erichen, bei einer Gewichtsmenge von 12 Gr. Ostruthin 12—18 St.

lang fortgesetzt werden. Während des Siedens entwichen wenig Dämpfe von Oxyden des Stickstoffs mehr, aber wie der Geruch ergab, Blausäure. Lässt man, wenn alles Ostruthin gelöst ist, erkalten, verdünnt die Lösung in der Retorte stark mit Wasser und destillirt mit der Vorsicht, dass die Lösung in der Retorte durch Zufügen von Wasser immer auf dem ursprünglichen Volumen erhalten wird, so erhält man ein nur wenig Salpetersäure enthaltendes Destillat. Mit Natriumcarbonat neutralisirt und auf ein kleines Volumen gebracht, schied es auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure keinerlei feste Säure ab, und beim Schütteln der Flüssigkeit mit Aether nahm der letztere nichts auf. Toluylsäure oder andere destillirbare aromatische Säuren waren mithin nicht gebildet. Die Flüssigkeit in der Retorte wurde im Wasserbade unter zeitweiligem Zusatz von etwas Wasser concentrirt und hierauf sich selbst überlassen. Nach wenigen Stunden hatten sich ziemlich reichlich blassgelbe strahlig gruppirte säulenförmige Krystalle abgeschieden, deren Habitus ganz jener der Styphninsäure war. Von diesen Krystallen getrennt, setzte die Mutterlauge bei nachmaligem vorsichtigem Zusatze von Wasser und Concentriren noch eine weitere, aber weit geringere Menge solcher Krystalle ab. Die Mutterlauge dieser zweiten Krystallisation enthielt etwas Oxalsäure. Die vereinigten Krystalle, wiederholt aus Alcohol umkrystallisirt, zeigten alle Eigenschaften der Styphninsäure. Sie schmolzen bei 173,5°, verpufften rasch auf Platinblech erhitzt, erwiesen sich bei vorsichtigem Erhitzen in einer Glasröhre sublimirbar, lösten sich in Wasser schwer, leicht in Alcohol, namentlich in kochendem zu einer gesättigt gelben Lösung und lieferten sehr heftig verpuffende Salze. Zur völligen Sicherheit über die Identität der Säure mit Styphninsäure wurde das Silbersalz dargestellt. Dasselbe schied sich in den bekannten hellgelben, palmzweigähnlich gruppirten prächtigen platten Nadeln aus der Lösung aus.

0,1875 Gr. über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° getrocknet 0,007 Gr. Wasser = 3,74 Proc.

Die Formel des auch nach Böttger und Will, über Schwefelsäure getrocknet, noch 1 Mol. Wasser enthaltenden Salzes:

$$C_6H(NO_2)_3\begin{cases}OAg\\OAg\end{cases} + H_2O$$

verlangt 3,97 Proc. Wasser.

0,1805 Gr. bei 100° getrockneten Silbersalzes gaben ferner 0,1125 Chlorsilber = 0,08467 Silber = 46,91 Proc.

Die Formel:

$$C_6H(NO_2)_3\begin{cases}OAg\\OAg\end{cases}$$

verlangt 47,05 Silber.

Bei der Behandlung des Ostruthins mit verdünnter Salpetersäure wird demnach Trinitroresorcin (Styphninsäure) gebildet. Es ist bekannt, dass jene Harze, welche beim Schmelzen mit Kali Resorcin liefern, bei der Behandlung mit Salpetersäure Trinitroresorcin geben. In den Handbüchern wird (auf die Autorität von Stenhouse) 175° als Schmelzpunct der Styphninsäure angegegeben. Ich fand ihn in zwei Versuchen 173,5°. Ich lasse gegenwärtig Styphninsäure aus Sappanholzextract in meinem Laboratorium darstellen, um den Schmelzpunct derselben mit demselben Instrumente controliren zu können.

Einwirkung von Chlor und Brom auf Ostruthin. Leitet man über in einer Kugelröhre befindliches gepulvertes Ostruthin getrocknetes Chlorgas, so macht sich bei gewöhnlicher Temperatur keinerlei Einwirkung bemerklich. Erwärmt man jedoch die Kugelröhre im Wasserbade, so findet alsbald Entwickelung von reinem Chlorwasserstoffgase statt und gleichzeitig beginnt das Ostruthin zu schmelzen, indem es sich allmählich vollständig in eine durchscheinende, gelblich-grüne, terpentinartig zähe Masse verwandelt, um dann bei fortgesetztem Einleiten des Chlorgases keine weitere Veränderung zu erfahren. Die Masse erstarrt auch nach dem Erkalten und längere Zeit sich selbst überlassen nicht, ist unlöslich in Wasser, löst sich mit Leichtigkeit in Alcohol und Aether schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, scheidet sich aber beim Verdunsten dieser Lösungsmittel stets als amorphes dunkelgrünlich gelbes Harz aus. Aus der Entwickelung salzsauren Gases bei der Behandlung des Ostruthins mit Chlor folgt unwiderleglich, dass dabei in selbes Chlor eintritt, allein das erhaltene Product, wahrscheinlich ein Gemenge on gechlortem Ostruthin und Zersetzungsproducten desselben ist ur Feststellung seiner Zusammensetzung in keiner Weise geignet.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich in zahlreiche organische Verbindungen und namentlich in solche, welche dem Ostruthin cheinbar mehr oder weniger nahe stehen, Brom einführen lässt

liess von der Einwirkung des Broms ein günstigeres Resultat erwarten wie von jener des Chlors. Dies war auch, wie aus Nachstehendem hervorgeht, wenigstens bis zu einem gewissen Grade der Fall, nur machte sich auch hier die Neigung des so schön krystallisirenden Ostruthins, unkrystallisirbare Derivate zu liefern, in störender Weise bemerklich. Nach verschiedenen Versuchen erwies sich die nachstehende Modalität der Einwirkung des Broms auf Ostruthin als die beste. Durch eine weingeistige Lösung wurden mittelst einer Aspiratorvorrichtung so lange Bromdämpfe geleitet, als sich die beim Eintreten der Dämpfe rothbraun färbende Lösung noch entfärbte. Dabei entwickelte sich reichlich Bromwasserstoffgas und es schied sich in der Lösung ein öliger rasch zu Boden sinkender Körper aus. Derselbe liess sich durch Abgiessen von der oberen dünnflüssigen Lösung ziemlich vollständig trennen. In Alcohol wieder gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, schied er sich allmählich in warzigen hellgelb gefärbten Massen aus, die unter dem Mikroskope das Ansehen sogenannter Sphärokrystalle zeigten. Zur Reinigung wurde er in Eisessig, worin er sich leicht löslich erwies, gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Auch hier schied er sich wieder in gelben Flocken aus, die unter dem Mikroskope deutliche Krystallform nicht erkennen liessen, sondern kleine stark lichtbrechende Körnchen darstellten. Zwei mit diesem Körper ausgeführte Brombestimmungen lieferten Zahlen, welche ihn als Tetrabromostruthin characterisiren.

1) 0,294 Gr. Substanz gaben 0,4153 Bromsilber = 0,1767 Brom.

2) 0,281 Gr. Substanz gaben 0,3979 Bromsilber = 0,1693 Brom.

Die Formel

$$C_{14}H_{13}Br_4O_2$$

verlangt:

	verlangt	gefunden: I.	gefunden: II.
Brom	60,04	60,02	60,24

Die von dem ölig sich abscheidenden Tetrabromostruthin durch Abgiessen getrennte Flüssigkeit verdunstet, hinterliess einen ebenfalls nicht krystallisirbaren Rückstand, der in Eisessig gelöst, und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt, sich in nur schwach gelblich gefärbten Flocken ausschied, die getrocknet,

sich zu einem weissen, nur ganz schwach gelblich gefärbten, stark electrischem Pulver zerreiben liessen.

0,1168 Gr. desselben lieferten 0,1491 Bromsilber = 0,0640 Brom.

Diess entspricht 54,79 Proc. Brom, während Tribromostruthin: $C_{14}H_{14}Br_3O_2$, 52,85 Proc. Brom verlangt. Der Körper war demnach wahrscheinlich Tribromostruthin mit etwas Tetrabromostruthin gemengt.

Eine grosse Zahl weiterer Versuche, welche ich anstellte, um für die Formulirung des Ostruthins brauchbare Anhaltspuncte zu gewinnen, blieben ohne Erfolg. Weder durch die Behandlung mit oxydirenden Agentien, wie Kaliumbichromat und Schwefelsäure, sowie Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, noch mit spaltenden und reducirenden, wie verdünnte Schwefelsäure, alcoholischer Kalilauge, Natriumamalgam, schwefliger Säure, Zinkstaub und Phosphorpentasulfid gelang es, verwerthbare Resultate zu erzielen. Das Oxydationsgemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Ostruthin nur sehr träge ein. Erwärmt man aber auch noch so vorsichtig, so tritt plötzlich eine äusserst stürmische Reaction ein, in Folge deren sich mit den Wasserdämpfen ein flüchtiger Körper von aromatischem, an jenen des Cymols erinnernden Geruch, aber in so geringer Menge entwickelt, dass ich seiner nicht habhaft werden konnte. Das Ostruthin ist dann in ein sprödes braunes Harz verwandelt. Fährt man dann fort zu erwärmen, so verschwindet das Harz allmählich, es entwickelt sich fortwährend Kohlensäure, und ist alles Harz gelöst und man destillirt, so lässt sich weder im Destillate, noch im Rückstande eine dabei etwa gebildete organische Verbindung nachweisen. Das Ostruthin wird demnach allmählich vollständig verbrannt. Aehnlich ist die Wirkung der Uebermangansäure. Beim Erhitzen des Ostruthins mit Zinkstaub erhält man ein vorzugsweise Wasser enthaltendes Destillat n durchaus nicht aromatischem, sondern brenzlichem Geruch, ıd auch dieses nur in geringer Menge. Endlich schlug auch e Hoffnung, durch Phosphorpentasulfid einen aromatischen ›hlenwasserstoff abzuspalten, fehl.

Die erlangten Versuchsresultate sind unzureichend, um auf gestützt eine Constitutionsformel des Ostruthins zu entwickeln.

Aus der Thatsache, dass es Resorcin und Trinitroresorcin liefert, darf geschlossen werden, dass es Benzolreste enthält, während die Unmöglichkeit, in seinem Molecül (die Formel $C_{14}H_{17}O_2$ als Molecularformel zu Grunde gelegt) mehr wie 1 At. Wasserstoff durch Acetyl zu ersetzen, dafür spricht, dass es nur eine Hydroxylgruppe enthält, und das zweite Sauerstoffatom mithin in anderer Bindungsform darin enthalten ist. Neben dem Benzolreste muss man aber in dem Ostruthin jedenfalls noch andere, wahrscheinlich den Fettkörpern zugehörige Atomgruppen annehmen, über welche jedoch die vorstehende Untersuchung leider keine Aufschlüsse gegeben hat.

Bei der Darstellung des Ostruthins ebensowohl, wie bei der Ausführung der Analysen wurde ich von meinen früheren Assistenten: Dr. v. Rad und Dr. Heut, und von meinen gegenwärtigen: Dr. Fr. Becker und Herrn O. Lietzenmayer auf das Wirksamste unterstützt, wofür ich den genannten Herren auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Erlangen, Universitätslaboratorium, Juni 1876.

Darauf sprach

Herr Prof. **W. Leube**

Ueber die Verwendung der comprimirten Luft zur Filtration von Flüssigkeiten.

Gelegentlich der Einrichtung eines Apparates für die Anwendung comprimirter und verdünnter Luft bei Lungen- und Herzkrankheiten kam ich auf den Gedanken, die comprimirte Luft zur Filtration von Flüssigkeiten zu benützen.

Ich liess zu diesem Zweck zwei Trichter von Kupferblech anfertigen, deren weite Enden luftdicht auf einander geschraubt werden können. In den unteren Blechtrichter ist ein genau anschliessender Glastrichter durch Verkittung luftdicht eingefügt. Dieser untere Blechtrichter läuft mit seinem schmalen Ende durch einen Kautschukpfropf, durch welchen ausserdem eine gebogen Glasröhre gesteckt wird. Der Kautschukpfropf selbst schliess luftdicht eine Glasflasche, in welche filtrirt werden soll; in de Glastrichter ist ein kleiner Platintrichter und ein gut anschlies sendes genässtes Papierfilter in der bekannten Weise eingelegt An die Röhre des (umgekehrt stehenden) oberen Blechtrichter

endlich wird ein Kautschukschlauch angebracht und dieser mit dem Hahn in Verbindung gesetzt, welcher die comprimirte Luft aus dem betreffenden Luftcompressionsapparat ausströmen lässt.

Bei der Filtration von Flüssigkeiten zeigt sich nun, dass, indem die comprimirte Luft auf den Flüssigkeitsspiegel drückt, eine beträchtliche Beschleunigung des Filtrationsvorgangs erzielt werden kann. Die Beschleunigung ist ziemlich dieselbe, wenn man den oberen Trichter mit der freien Luft communiciren lässt, die gebogene Glasröhre dagegen mit einem luftverdünnten Raum in Verbindung bringt, dessen negativer Druck dem Atmosphärendruck der comprimirten Luft entspricht.

Filtrirten z. B. von einer schlechtfiltrirenden Flüssigkeit in 1 Minute 3 Tropfen durch, so filtriren bei einem negativen Druck von $^1/_{42}$ Atmosphäre 10 Tropfen, bei einem positiven von $^1/_{42}$ A. D. 9 Tropfen; in einer andern Reihe im ersteren Fall 8, im letzteren 10 Tropfen. Mit der Steigerung des Drucks nach der einen oder anderen Richtung nimmt die Beschleunigung der Filtration selbstverständlich zu.

Combinirt man nun beide Methoden, die Compression und Aspiration, indem man zu gleicher Zeit die Röhre des oberen Trichters mit der comprimirten Luft, die Glasröhre mit der verdünnten Luft in Verbindung setzt, so erhält man eine Steigerung der durch jede einzelne der beiden Filtrationsmethoden erreichten Geschwindigkeit, z. B.:

Durchfiltrirende Tropfen in der Minute:

bei gewöhnlichem Luftdruck	bei Anwendung der Compression	bei Anwendung der Aspiration	bei gleichzeitiger Anwendung der Compression u. Aspiration
12	46	46	56
12	40	42	56
10	25	27	36
9	32	20	39
9	32	29	46
6	16	15	24
3	12	13	17

Ich habe nach diesen Erfahrungen die Ueberzeugung, dass : Anwendung der comprimirten Luft zur Filtration sich in emischen Laboratorien mit ähnlichem Nutzen wird verwerthen

lassen, wie die bis jetzt übliche Verwendung der Luftverdünnung. Ausserdem wird man vielleicht durch passende Combination beider Methoden eine Steigerung der bis jetzt üblichen Filtrationsgeschwindigkeit erreichen können.

Durch klinische Thätigkeit in Anspruch genommen, bin ich selbstverständlich nicht Willens noch in der Lage, die Methode durch weitere Experimente zu prüfen und zu verbessern. Ich begnüge mich, das Princip derselben hier angegeben zu haben und muss die Abschätzung ihres Werthes und ihre Vervollkommnung den Chemikern und Technikern überlassen.

Endlich machte

Herr Prof. **Rosenthal**

Mittheilungen aus dem physiologischen Institut zu Erlangen:

1) Ueber ein neues Myographion. Bei meinen Untersuchungen über Reflexe erwiesen sich die bisherigen Myographien als unzureichend. Handelt es sich darum, kleine Zeitdifferenzen zu ermitteln, welche erst längere Zeit nach dem Moment der Reizung (0,5 Sec. und darüber) auftreten, so sind alle bisher zu diesem Zwecke angegebnen Apparate unbrauchbar. Meine früheren Versuche habe ich deshalb mit einer Kymographiontrommel angestellt, welche mittelst eines eignen Uhrwerks in schnelle Drehung versetzt wurde. Aber diese Umdrehung war nicht gleichförmig genug, um feinere Messungen genau anzustellen. Ich habe deshalb jetzt von Herrn Edelmann in München ein Myographion ausführen lassen, welches ich »Kreiselmyographion« nenne und das grössere Zeiträume (bis zu 1 Secunde) zu beobachten und doch noch Unterschiede von 0,001 Sec. mit Genauigkeit zu messen gestattet.

Eine schwere Glasscheibe von 51 Cm. Durchmesser wird durch ein fallendes Gewicht mit beschleunigter Geschwindigkeit um eine horizontale Axe in Drehung versetzt. Wenn die gewünschte Geschwindigkeit erreicht ist, hört das Gewicht zu w[illegible]ken auf und die Scheibe rotirt vermöge ihrer Trägheit fort. [illegible] diesem Augenblick wird durch einen leichten Druck auf die A[illegible] die Scheibe parallel mit sich selbst um ein geringes verschob[illegible] ohne dass sie in ihrer Drehung aufgehalten wird. Hierdu[illegible] kommt die Scheibe in Berührung mit den Schreibhebeln [illegible]

zugleich wird ein Reiz ausgelöst und der Moment, in welchem dies geschieht, auf der Scheibe markirt. Die Muskelcontraction wird nun aufgezeichnet und die Zeit vom Moment des Reizes bis zum Beginn der Zuckung kann durch gleichzeitig aufgezeichnete Stimmgabelschwingungen genau bestimmt werden. Durch einen eigenthümlichen Mechanismus wird die Scheibe genau nach Vollendung einer Umdrehung in ihre Anfangslage zurückgebracht und kann nun ausrotiren, ohne dass die aufgezeichnete Curve durch weitere Zeichnung verwirrt wird.

Da man der Scheibe mit Leichtigkeit eine Geschwindigkeit von 2 bis 3 Umdrehungen in der Secunde geben kann, so hat man eine lineare Geschwindigkeit von 1000 bis 1500 Cm. in der Secunde zur Verfügung. Gewöhnlich aber arbeite ich mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von etwa 1,5 Sec., was einer linearen Geschwindigkeit von 3000 Mm. in der Secunde entspricht. Dabei können Werthe von 0,001 Secunde noch mit Sicherheit gemessen werden, während es möglich ist, Zuckungen zu bestimmen, die 1 Secunde und noch später nach dem Moment des Reizes erst beginnen.

Da Herr du Bois-Reymond gezeigt hat, dass zu genauen Zeitbestimmungen mit der graphischen Methode neben einer genügenden Vergrösserung der Abscissenwerthe, welche die Zeiten darstellen, auch die Ordinatenwerthe, die den Hubhöhen des Muskels entsprechen, stark vergrössert werden müssen, so benutze ich Schreibhebel nach Art der Marey'schen, welche den Hub des Muskels 20 Mal vergrössert aufschreiben. Da es aber nur auf den Anfangstheil der Curve ankommt, so wird der Ausschlag durch Federkraft gehemmt, sobald er ungefähr die Höhe von 2 Cm. erreicht hat. Die Muskelcurve hat in Folge dessen eine sehr gestreckte, niedrige Gestalt, und es ist möglich, auf derselben Scheibe mehrere Curven nacheinander aufzuschreiben. Ihr Anfangstheil aber steigt sehr steil an und hebt sich deutlich von der Abscisse ab.

2) Ueber thermoëlektrische Temperaturbestimmungen. Um Bestimmungen der Bodenwärme zu hygienischen Zwecken zu machen, hatte ich mir vorgenommen, eigenthümlich construirte Thermoëlemente von Neusilber und Eisen oder Kupfer und Eisen in verschiedenen Bodentiefen anzubringen und die Temperaturen durch Messung der Stromstärken zu bestimmen. Um mich von der Empfindlichkeit der Vorrichtung zu überzeu-

gen, unternahm ich zunächst in Gemeinschaft mit meinem Assistenten, Herrn Dr. Möller, eine grössere Reihe von Vorversuchen mit solchen Elementen. Anfangs erhielten wir ganz unregelmässige Ergebnisse; wir überzeugten uns aber, dass innerhalb der von uns untersuchten Grenzen (0° und 20° C.) die elektromotorischen Kräfte den Temperaturdifferenzen der Löthstellen wirklich hinreichend proportional sind, wie es auch die bisherigen Schriftsteller über den Gegenstand angeben. Die beobachteten Unregelmässigkeiten rühren von Strömen her, die an den durch Klemmschrauben bewirkten Verbindungen der Drähte mit der Bussole entstehen, wenn diese geringe Temperaturdifferenzen haben, und es ist nothwendig, diese Verbindungen möglichst zu beschränken und Drähte und Klemmen aus demselben Material (Kupfer) zu nehmen.

Das Proportionalitätsgesetz als giltig vorausgesetzt, könnte man die Temperatur der einen Löthstelle (T) finden, wenn die der andern Löthstelle (t) bekannt wäre. Wir hätten dann

$$T - t = C \,.\, sc \qquad (1)$$

worin sc den mit Spiegel und Fernrohr abgelesenen Ausschlag in Scalentheilen bedeutet, C aber eine Constante, welche von der Empfindlichkeit der Bussole, den Widerständen im Thermokreise und der Natur der angewandten Metalle abhängt. Um diese Constante zu bestimmen, hätte man nur nöthig, für einen bestimmten Werth von T—t die Ablenkung zu bestimmen.

Als wir nun solche Versuche anstellten, erhielten wir für C sehr gut unter einander stimmende Werthe während einer Zeit von einigen Stunden; die Werthe zeigten aber von einer Versuchsreihe zur andern, oder wenn eine Versuchsreihe über mehre Stunden ausgedehnt wurde, häufig plötzliche Sprünge. Wir wissen für diese Schwankungen keinen andern Grund aufzufinden, als eine Aenderung in der Empfindlichkeit der Bussole. Wir benutzten eine Wiedemann'sche Bussole, von Herrn Sauerwald gefertigt, welche nach der von Herrn du Bois-Reymond angegebenen Methode durch einen unter dem schwingenden Magneten angebrachten Magnetstab astasirt und so vollkommen aperiodis[ch] gemacht war, dass für sehr grosse Ablenkungen der Magnet n[ur] um wenige Zehntel eines Scalentheils über seine Ruhelage hi[n]ausging, um sich dann sofort auf diese einzustellen [1]. Ei[n]

---

1) Ich besitze die neue von Herrn du Bois-Reymond angegebne V[...]

solche Aenderung in der Empfindlichkeit der Bussole kann aber meiner Ansicht nach durch die Schwankungen der Intensität des Erdmagnetismus erklärt werden.

Für die praktische Frage, welche uns beschäftigt, folgt daraus, dass zur Bestimmung der Temperatur T mindestens zwei Ablesungen mit genügend weit von einander verschiedenen Temperaturen der andern Löthstelle gemacht werden müssen. Geben wir dieser andern Löthstelle einmal die Zimmertemperatur (t_1), das andremal eine davon verschiedene (t_2), wozu sich am besten die Temperatur 0 empfiehlt, so haben wir

$$T - t_1 = C \cdot sc_1 \quad (2)$$

$$\text{und } T - t_2 = C \cdot sc_2 \quad (3)$$

aus welchen Gleichungen T und C bestimmt werden können unter der Voraussetzung, dass C während der kurzen Dauer der Versuche ungeändert geblieben ist [2]).

3) Ueber die Wirkung des Aconitins. In einer im Jahre 1875 erschienenen Dissertation hat Herr Lewin über die Wirkungen des Aconitins Angaben gemacht, welche weder mit den Ergebnissen der früher unter meiner Mitwirkung im Berliner physiologischen Laboratorium ausgeführten Untersuchung Achscharumoff's noch mit denen von Böhm und Wartmann übereinstimmen. Um nun die vorhandenen Widersprüche aufzuklären, habe ich Herrn Stud. med. Giulini veranlasst, den Gegenstand einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. Wir

---

richtung, bei welcher der astasirende Magnetstab vor statt unter dem schwingenden aufgestellt ist, noch nicht. Um die durch die Variation der erdmagnetischen Declination bedingten Schwankungen des Nullpunktes zu corrigiren, bringe ich auf dem Tisch des Beobachters unter dem Fernrohr einen starken Magnetstab an und drehe denselben nach Bedürfniss aus freier Hand. Diese Vorrichtung gewährt insofern einen Vortheil, als dabei der Schnurlauf vom Experimentirtisch zur Bussole, welcher die Bewegung im Zimmer sehr hindert, unnöthig wird.

2) Aus den Gleichungen (2) und (3) ergiebt sich

$$T = \frac{t_1 sc_2 - t_2 sc_1}{sc_2 - sc_1} \quad (4)$$

d wenn $t_2 = 0$ gesetzt wird

$$T = t_1 \frac{sc_2}{sc_2 - sc_1}. \quad (5)$$

Ist $T > 0$, so ist sc_2 positiv zu nehmen; sc_1 wird dann negativ sein, nn $t_1 > T$ ist und umgekehrt.

arbeiteten mit deutschem Aconitin aus der Merk'schen Fabrik in Darmstadt. Da das Aconitin ein kräftiges Herzgift ist, so tritt bei Injection in die Venen sehr schnell, selbst bei geringen Dosen der Tod ein. Erfolgt aber die Resorption langsam, z. B. von der Bauchhöhle aus, so können die Wirkungen sich langsam entwickeln und einzeln zur Beobachtung kommen. Es zeigt sich dann 1) Eine vorübergehende Reizung und darauf folgende Lähmung der Herzäste des Vagus, welche Achscharumoff ganz richtig erkannt hat; 2) Eine Lähmung des N. phrenicus, durch welche der Athmungsmechanismus aus dem normalen Typus in den exquisitesten Costaltypus übergeht; 3) Herzlähmung, die zu Dyspnoe und allgemeinen Convulsionen führt, die um so deutlicher auftreten, je schneller die Herzlähmung eintritt, je weniger also die unter 2) angeführten Wirkungen sich schon ausgebildet hatten. Bei Fröschen endlich kann ausser dem auch noch eine curareähnliche Lähmung aller motorischer Nerven constatirt werden, die bei Säugethieren eben wegen der Herzlähmung nicht zu Stande kommt. Aus der Nichtbeachtung des Einflusses, den die mehr oder minder schnell eintretende Herzlähmung auf die Entwicklung der Symptome hat, erklären sich die Widersprüche der Autoren und die Verschiedenheiten, welche Lewin bei verschiedenen Thieren fand und nur auf individuelle Verschiedenheiten der Thiere zu schieben weiss.

Herr Prof. **Klein** hatte folgende Mittheilung eingesandt:

Ueber lineare Differentialgleichungen.

Der Societät erlaube ich mir im Folgenden eine Methode vorzulegen, die zu entscheiden gestattet, ob eine gegebene lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung mit rationalen Coëfficienten durchaus algebraische Integrale besitzt. Meine Methode geht darauf aus, alle derartigen Differentialgleichungen wirklich aufzustellen, und man hat daher, wenn es sich um die Untersuchung einer gegebenen Differentialgleichung handelt, nur eine Coëfficientenvergleichung zu veranstalten, deren Ausführung freilich Gegenstand einer besonderen algebraischen Untersuchung sein muss, die ich noch nicht beendet habe.

Sei
$$\frac{d^2y}{dx^2} + p_1 \frac{dy}{dx} + p_0 \cdot y = o$$
eine lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung. So genügt bekanntlich *) der Quotient zweier unabhängiger Particularlösungen y_1, y_2:
$$\eta = \frac{y_1}{y_2}$$
der folgenden Differentialgleichung dritter Ordnung:
$$[\eta] = \frac{\eta'''}{\eta'} - \frac{3}{2}\left(\frac{\eta''}{\eta'}\right)^2 = 2p_0 - \frac{1}{2}p_1^2 - \frac{dp_1}{dx} = P$$

Diese Differentialgleichung hat die Eigenschaft, dass ihr allgemeines Integral eine gebrochene lineare Function eines beliebigen Particularintegrals ist:
$$\eta = \frac{\alpha\eta_0 + \beta}{\eta_0 + \delta};$$
sie wird ferner (selbstverständlicherweise) durchaus algebraische Integrale besitzen, wenn die Differentialgleichung zweiter Ordnung diese Eigenschaft hatte, und auch den umgekehrten Schluss kann man machen, sofern
$$e^{\int p_1 dx}$$
eine algebraische Function ist. Dementsprechend soll weiterhin nur von dieser Differentialgleichung dritter Ordnung
$$[\eta] = P$$
die Rede sein, wo P, entsprechend der gleichen Voraussetzung, die wir schon in der Einleitung hinsichtlich p_0 und p_1 machten, eine rationale Function von x bezeichnet.

Es sei η_0 ein particuläres Integral dieser Gleichung. Lässt man dann x von einem beliebigen Werthe beginnend einen geschlossenen Weg beschreiben, so wird η_0 entweder unverändert wieder erscheinen oder in eine lineare Function
$$\eta_1 = \frac{\alpha\eta_0 + \beta}{\gamma\eta_0 + \delta}$$
erwandelt sein, wo die Verhältnisse α, β, γ, δ nur durch den Veg, nicht durch den Anfangswerth von x oder durch η_0 be-

*) Vergl. die auch weiterhin benutzte Arbeit von Schwarz: Ueber iejenigen Fälle, in welchen die Gaussische hypergeometrische Reihe eine lgebraische Function ihres vierten Elementes ist. Borchardt's Journ. ld. 75. p. 292—335.

dingt sind. Zugleich muss, wenn η_0 Zweig einer algebraischen Function war, η_1 ein Zweig derselben algebraischen Function sein, da η_1 in η_0 continuirlich übergegangen ist. Ich will nun mit

$$\eta_0, \eta_1, \eta_2 \ldots \ldots \eta_n$$

die Gesammtheit der Werthe bezeichnen, die auf diese Weise aus η_0 entstehen. So bilde man die algebraische Gleichung:

$$0 = (\eta - \eta_0)(\eta - \eta_1) \ldots \ldots (\eta - \eta_n)$$

Sie besitzt zwei wesentliche Eigenschaften, die sogleich gestatten werden, alle derartige Gleichungen der Art nach anzuschreiben. Erstens sind ihre Coëfficienten, als symmetrische Functionen aller Werthe, die η_0 annehmen kann, wenn sich x in der complexen Ebene bewegt, rationale Functionen von x. Zweitens hat die Gleichung die Eigenschaft, durch gewisse lineare Transformation von η ungeändert zu bleiben, und zwar sind diese Transformationen in einer solchen Zahl vorhanden, dass durch sie jede Wurzel η_i in jede andere η_k verwandelt werden kann.

Nun aber habe ich mich früher, wie ich der Societät bei verschiedenen Gelegenheiten mittheilte (Juli, December 1874, Juli 1875) und ich im vorigen Jahre in einer grösseren Abhandlung (Mathematische Annalen IX, p. 183—208) ausführte, mit der Bestimmung aller Gleichungen beschäftigt, welche die letztangeführte Eigenschaft besitzen. Sie sind, von linearen Transformationen abgesehen, denen man das Argument η unterwerfen mag, alle in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Der Buchstabe R bedeutet einen willkürlichen Parameter; ausserdem sind die zugesetzten Zahlencoëfficienten so gewählt, dass bei dem später anzugebenden Schlussresultate möglichst einfache Glieder entstehen

1) $\eta^n = R$,

2) $\eta^n + \eta^{-n} = 4R - 2$, (n eine beliebige ganze Zahl)

3) $R j f^3 + 3 H^3 = 0$;

f eine aequianharmonische biquadratische Form, H die zugehörige Hesse'sche, j die Invariante dritten Grades.

4) $RAf^4 + 18 H^3 = o$;

f die linke Seite einer Oktaedergleichung, A die Invariante zweiten Grades (vergl. meine Annalenarbeit oder auch Clebsch, Binäre Formen p. 447 ff.).

5) $7RBf^5 - 720 H^3 = o$;

f die linke Seite einer Ikosaedergleichung, B die Invariante ersten Grades.

Die Integrale unserer Differentialgleichung müs

sen daher, unter R eine geeignete rationale Function von x verstanden, durch eine der Gleichungen 1)—5) dargestellt sein.

Ich behaupte aber ferner, dass für R jede rationale Function von x eingesetzt werden darf; die sofort mitzutheilende Aufstellung der zugehörigen Differentialgleichung zeigt es.

Für (1) nämlich berechnet man ohne Weiteres die Differentialgleichung:

$$\text{I)}\quad [\eta] = [R] + \frac{n^2-1}{2n^2}\left(\frac{R'}{R}\right)^2.$$

Andererseits könnte man auch (was ich wirklich ausführte) für 2)—5) die zugehörigen Differentialgleichungen berechnen; es sind dazu nur einige wenige Sätze über das Formensystem der bez. Grundformen f erforderlich. Aber man kann diese Rechnung sparen, wenn man die Resultate verwerthet, die Schwarz in der bereits citirten Abhandlung gewonnen hat. Schwarz betrachtet insonderheit die Differentialgleichung

$$[\eta] = \frac{1-\lambda^2}{2x^2} + \frac{1-\nu^2}{2\,(1-x)^2} - \frac{\lambda^2-\mu^2+\nu^2-1}{2\,x\,(1-x)}$$

und sucht diejenigen Fälle, in denen sie algebraische Integrale besitzt. Diess findet vor Allem dann statt, wenn λ, μ, ν bezüglich gleich genommen werden:

$$\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{n},\ \tfrac{1}{2}$$
$$\tfrac{1}{3},\ \tfrac{1}{3},\ \tfrac{1}{2}$$
$$\tfrac{1}{3},\ \tfrac{1}{4},\ \tfrac{1}{2}$$
$$\tfrac{1}{3},\ \tfrac{1}{5},\ \tfrac{1}{2}$$

und zwar sind die dann auftretenden Integralgleichungen geradezu durch unsere Gleichungen 2)—5) gegeben, sofern man in ihnen R = x setzt. Daher findet man umgekehrt die von uns geforderten Differentialgleichungen, wenn man in die bei Schwarz betrachtete Differentialgleichung $R_{(x)}$ statt x einführt. Sie geht dadurch über in:

$$[\eta] = [R] + R'^2\left\{\frac{1-\lambda^2}{2\,R^2} + \frac{1-\nu^2}{2\,(1-R)^2} - \frac{\lambda^2-\mu^2+\nu^2-1}{2\,R\,(1-R)}\right\}$$

Schreibt man hier für λ, μ, ν bez. die angegebenen Werthe, so hat man die Differentialgleichungen II)—V), welche zu den Integralgleichungen 2)—5) gehören.

Hiermit ist das Ziel erreicht, welches wir zu Eingang der

Arbeit bezeichneten; es bleibt nur das ebenfalls schon berührte Transformationsproblem: Wann kann eine rationale Function $P_{x)}$ umgesetzt werden in eins der bei den Gleichungen I)—V) auf der rechten Seite auftretenden Aggregate, in denen R eine rationale Function von x bedeutet? Und wenn das der Fall ist, wie bestimmt man R?

Ich muss zum Schluss dieser Mittheilung noch einige Bemerkungen zufügen über eine Arbeit von Fuchs*), die den hier vorliegenden Gegenstand ebenfalls behandelt, und deren Studium, zu dem ich neuerdings veranlasst wurde, mich eben zu der einfachen Methode hinleitete, welche ich auseinandersetzte. Fuchs gibt eine allgemeine, aber, wie mir scheint, viel weitläufigere Lösung. Ohne auf dieselbe hier näher eingehen zu wollen, bemerke ich nur, dass die von ihm sogenannten Primformen identisch sind mit denjenigen binären Formen, welche lineare Transformationen in sich besitzen, und dass daher die Liste der Primformen niedersten Grades, welches er l. c. p. 126 aufstellt, noch überflüssige Formen enthält. Sie sollte nun umfassen:

die allgemeine biquadratische Form,
die aequianharmonische biquadratische Form,
die linke Seite der Oktaedergleichung (n = 6),
die linke Seite der Ikosaedergleichung (n = 12);

die erste der beiden aufgeführten Formen sechsten Grades, sowie die Form achten und die Form zehnten Grades existiren nicht.

München, Juni 1876.

Sitzung vom 17. Juli 1876.

Herr Dr. von Gerichten

sprach

Ueber einige Bestandtheile der Petersilie.

Das Apiin, aus dem wässrigen Extrakt des Krautes erhalten,

*) Ueber diejenigen Differentialgleichungen 2. Ordn., welche algebraische Integrale besitzen, und eine neue Anwendung der Invariantentheorie. Borchardt's Journ. Bd. 81. p. 97—142; vergl. Gött. Nachrichten 1875, p. 568—581, p. 612—613.

konnte als echtes Glycosid charakterisirt und damit eine Angabe aus d. J. 1867 von Lindenborn (Inaug.-Dissert. Würzburg) gegen frühere Angaben bestätigt werden. L. gibt für die Spaltung des Apiins durch Säure die Formel:

Apiin				Traubenzucker		Spaltungskörper
$C_{12}H_{14}O_7$	+	H_2O	=	$C_6H_{12}O_6$	+	$C_6H_4O_2$;

letzterem Körper gibt er den Namen Apigenin und glaubt ihn isomer mit dem Chinon. Dieses Apigenin gibt aber beim Schmelzen mit Aetzkali Phloroglucin und eine Säure, welche bei weiterer kalischer Einwirkung Protocatechusäure liefert. Also ist im Apigenin mindestens C_{13} vorhanden. Nun stimmt aber keine Formel mit C_{13} oder C_{14} auf die proc. Zusammensetzung des Apigenins. Mit letzterer aber stimmt sehr gut überein eine Formel mit C_{15} nämlich $C_{15}H_{10}O_5$, (gefunden C = 66,2% H = 3,7% verlangt C = 66,6% H = 3,7%). Den Zahlen der Elementaranalyse des Apiins kann eine Formel mit C_{21} nicht gerecht werden. Diesen kann aber eine Formel $C_{27}H_{32}\Theta_{16}$ völlig Genüge leisten. Die Spaltung lässt sich demnach durch folgende Gleichung geben:

$$C_{27}H_{32}O_{16} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_9 \text{ oder}$$
$$C_{27}H_{32}\Theta_{16} = C_{12}H_{22}O_{11} + C_{15}H_{10}O_5$$

wobei das Anhydrid $C_{12}\Theta_{22}O_{11}$ zunächst ein Molekül Traubenzucker abspaltet, und dann als Traubenzuckerrest fungirt, der sich bei weiterem Kochen mit Säure vom Apigenin ablöst. Die Formel für Apiin $C_{27}H_{32}O_{16}$ verlangt C = 52,9% H = 5,2%, gefunden C = 53,3% H = 5,3%. Die Constitution des Apigenins liesse sich demnach durch folgendes Schema geben:

$$C_6H_3 \begin{array}{l} OH \\ O—C \equiv CH \\ CO\ .\ C_6H_3(OH)_2. \end{array}$$

Diese Auffassung wird durch das weitere Studium jener bei der Kalischmelze zunächst entstehenden Säure bestätigt oder verbessert werden können.

Das Petersilienöl enthält zunächst ein Stearopten, wohl identisch mit dem sog. Petersilienkampher und ein bei 160—163° siedendes Terpen, welches mit Jod in Cymol sich überführen lässt, also ein ächtes Cymolhydrür darstellt. Das Stearopten wird weiter untersucht werden. Im Samen der Petersilie findet sich ferner ein festes Fett, das in wawellit-

artigen Massen krystallisirt und bei 28—29° schmilzt. Nachgewiesen werden konnte Oelsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Glycerin.

Hierauf sprach

Herr Prof. E. Lommel

Ueber Fluorescenz.

I. Naphthalinroth.

In einer früheren Arbeit „über Fluorescenz“ [1]) hatte ich gefunden, dass beim Naphthalinroth (Rose de Magdala) jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl den ganzen Strahlencomplex des Fluorescenzlichts hervorruft, gleichviel ob der erregende Lichtstrahl hinsichtlich seiner Brechbarkeit oberhalb oder unterhalb der oberen Grenze des Fluorescenzspectrums liegt, und dass demnach das sogenannte Stokes'sche Gesetz für das Naphthalinroth nicht giltig ist. Diesem Satze wurde von Hagenbach [2]) und später von Lubarsch [3]) widersprochen, und dagegen die ausnahmslose Giltigkeit des Stokes'schen Gesetzes, dass das erregende Licht stets die obere Grenze des erregten bilde, behauptet. Die Untersuchung einiger neuer Fluorescenzerscheinungen, deren Ergebnisse ich weiter unten mittheilen werde, gab mir Veranlassung, das Naphthalinroth einer erneuten sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen. Dabei fand ich meine früheren Angaben vollkommen bestätigt, und halte sie daher ihrem ganzen Umfange nach aufrecht. Der negative Befund der genannten Forscher erklärt sich aus der Mangelhaftigkeit der von ihnen angewendeten Methoden. Zur Widerlegung der erhobenen Einwände ist die ausführliche Mittheilung der Versuche nothwendig, welche um so mehr gestattet sein mag, als sich daran die Erörterung der von mir auch für die folgenden Untersuchungen adoptirten sowie die Kritik der bisher angewendeten Methoden am naturgemässesten anknüpfen lässt.

---

1) Erlanger Sitzungsberichte vom 20. Febr. 1871; Pogg. Ann. Bd. CXLIII. S. 26; Carl's Repertorium Bd. VII. S. 65.

2) Pogg. Ann. Bd. CXLVI. S. 65.

3) Pogg. Ann. Bd. CLIII. S. 420.

1. Versuche mit Natriumlicht Eine nicht zu verdünnte alkoholische Lösung von Naphthalinroth, in einer cylindrischen Flasche von weissem Glase befindlich, wird durch das Licht eines Bunsenbrenners, in dessen Flamme nahe über dem Schlote eine Sodaperle eingeschoben ist, in folgender Weise beleuchtet: zwischen Flamme und Flasche sind dicht hinter einander zwei Linsen von je 16 Cm. Brennweite und 75 Mm. Durchmesser aufgestellt, die eine von der Flamme, die andere von der Flasche je um ihre Brennweite entfernt, so dass auf der Flaschenwand ein umgekehrtes gleichgrosses Bild der Flamme entworfen wird. Dieses Bild, welches nicht scharfbegrenzt zu sein braucht, wird etwas seitlich auf der dem Beobachter zugekehrten Wölbung der Vorderhälfte der Flaschenwand aufgefangen, und das Fluorescenzlicht von hier aus mittelst eines Steinheil'schen Spectroskops beobachtet, dessen Spalt so nahe als möglich an die Flasche herangerückt und dessen Bunsen'sche Scala mittelst eines Spiegels durch die nämliche Natriumflamme beleuchtet ist, ausser welcher sich im verdunkelten Zimmer keine andere Lichtquelle befindet. Das Spectrum des Fluorescenzlichts ist alsdann sichtbar von Roth (35) bis Gelbgrün (55), erstreckt sich also nach der brechbareren Seite noch beträchtlich über die vermöge des an der Flaschenwand zerstreuten Lichtes gleichzeitig schwach sichtbare D-Linie (50) hinaus.

Nun fragt es sich, ob das beobachtete Fluorescenzspectrum und speciell der brechbarere Theil (50 – 55) desselben von dem D-Licht, oder, wie Hagenbach meint, von andern Lichtbestandtheilen der Natriumflamme herrührt.

Es unterliegt zwar keinem Zweifel, dass auch das Licht der leeren Bunsenflamme die Fluorescenz des Naphthalinroths erregt, und man kann diese sehr schwache Fluorescenz auch in der That mit nahegehaltenem blossem Auge wahrnehmen; sie ist jedoch zu schwach, um im Spectroskop sichtbar zu sein. Rückt man nämlich, während man in das Spectroskop blickt, die Sodaperle aus der Flamme, so verschwindet das Fluorescenzspectrum völlig. Die bei Anwesenheit der Sodaperle beobachtete ziemlich starke Fluorescenz kann daher nicht von dem Lichte der Kohlenwasserstoffflamme selbst herrühren.

Es ist nicht zu vermeiden, dass das die Sodaperle enthaltende Oehr des Platindrahtes mehr oder weniger stark ins Glühen geräth. Bei unserer Einrichtung nun würde das Licht

des glühenden Platindrahtes, selbst wenn man es ungehindert auf das Linsenpaar fallen liesse, zu der beobachteten Fluorescenz nichts beitragen, da es sich am oberen Ende des auf der Flasche entworfenen Flammenbildes zu einem Bilde des Platinöhrs vereinigt, während das Spectroskop auf den untern Theil des Bildes, welcher dem obern Theil der Flamme entspricht, gerichtet ist. Bei den Versuchen kam übrigens das Bild der Sodaperle überhaupt nicht zu Stande, da der untere Theil der Flamme durch einen Schirm für die Linsen völlig verdeckt war. Sollte aber dennoch das Glühlicht des Platindrahtes, etwa dadurch, dass es diffus zurückgeworfen auf Umwegen zur Flasche gelangte, die Fluorescenz 50—55 hervorgerufen haben, so müsste ein reiner Platindraht, welcher bei der gleichen Anordnung des Versuchs an dieselbe Stelle der sonst leeren Flamme gebracht wird, denselben Erfolg haben; das Gesichtsfeld des Spectroskops bleibt aber in diesem Fall, ebenso wie bei Anwendung der leeren Flamme allein, völlig dunkel. Wird andrerseits die Natriumflamme ohne Platindraht dadurch hergestellt, dass man auf die Mündung des Brenners einen mit Kochsalzlösung getränkten hohlen Kohlencylinder aufschiebt, so zeigt sich die Fluorescenz ebenso wie bei Anwendung einer Sodaperle. Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass die beobachtete Fluorescenz nicht von dem Glühlichte des Platindrahts herrührt [1]).

Das Spectrum des Natriums besteht nicht blos aus der Doppellinie D, sondern ausserdem noch aus einem schwachen continuirlichen Spectrum, welches, zu dem Spectrum der Bunsen'schen Flamme hinzugefügt, die beobachtete Fluorescenz vielleicht hervorrufen könnte. Um auch diesen möglichen Einwand zu widerlegen, wurde in einem dunkeln Pappschirm eine Oeffnung ungefähr von der Höhe und Breite der Bunsen'schen Flamme ausgeschnitten und durch ein weisses mit Stearin getränktes Papierblatt verschlossen. Hinter diesem Schirm wurde eine Kerzenflamme aufgestellt und deren Entfernung so regulirt, dass das Spectrum der beleuchteten Papierfläche, durch das Ver-

1) Aehnliche Vorsichtsmassregeln und Controlversuche waren auch bei meiner früheren Arbeit nicht unterlassen worden, ohne dass ich dieselben als gar zu nahe liegend ausdrücklich zu erwähnen für nöthig hielt. Da aber auf die Annahme ihrer Unterlassung Einwände gegründet worden sind, so sehe ich mich genöthigt, dieselben jetzt ausführlich zu besprechen.

gleichsprisma gesehen, noch etwas heller erschien als das continuirliche Spectrum der vom Spalt ebenso weit wie das Papierblatt entfernten Natriumflamme. Das Bild der beleuchteten Papierfläche wurde ganz ebenso wie vorher auf der Flaschenwand entworfen. Die Fluorescenz, die es erregte, obgleich dem blossen Auge in der Nähe erkennbar, war zu schwach, um durch das Spectroskop wahrgenommen zu werden. Daraus folgt, dass das noch schwächere continuirliche Spectrum der Natriumflamme die beobachtete Fluorescenz nicht hervorgerufen haben kann.

Hagenbach macht für seine Ansicht auch den Umstand geltend, dass das durch Natriumlicht erregte Fluorescenzlicht rothgelb ist im Vergleich mit dem, welches das weisse Licht erzeugt. Dass diese Erscheinung nur in der Schwäche der Fluorescenz begründet ist, erkennt man sogleich, wenn man das Sonnenspectrum auf die Oberfläche der Flüssigkeit projicirt; überall, wo die Fluorescenz schwach ist, namentlich im Blau, Violett und Ultraviolett, gewahrt man dieselbe röthliche Färbung wie vor der Linie D; nur die hellste Partie von D bis b zeigt das leuchtende Orangegelb [1]). Diese Erscheinung erklärt sich meiner Ansicht nach auf folgende Weise. Je geringer die Absorptionsfähigkeit einer homogenen Lichtgattung und demnach ihr Vermögen Fluorescenz hervorzurufen ist, desto grösser ist das Verhältniss des aus dem Innern der Substanz kommenden Fluorescenzlichtes zu dem von der Oberfläche ausgestrahlten. Das aus dem Innern dringende Fluorescenzlicht ist aber durch Absorption modificirt, und zwar ist es, da das Naphthalinroth die brechbareren Strahlen seines eigenen Fluorescenzlichtes energisch absorbirt, mehr röthlich gefärbt.

Nach Widerlegung aller möglichen Einwände bleibt also der Satz bestehen: Das D-Licht der Natriumflamme (50) erregt beim Naphthalinroth nicht nur die weniger brechbaren Strahlen des Fluorescenzlichts (von 35 bis 50), sondern auch die brechbareren (von 50 bis 55).

2. Versuche mit rothem Glas. Im dunkeln Zimmer war die Oeffnung des Heliostaten durch eine Schicht von vier Platten rothen Kupferüberfangglases verschlossen. Die Flasche

1) Die analoge Erscheinung beobachtet man ebenfalls sehr ausgeprägt an dem weiter unten zu besprechenden Eosin.

mit der Flüssigkeit stand in einem würfelförmigen geschwärzten Kasten von 50 Cm. Kantenlänge, der nach einer Seite offen und daselbst mit schwarzen Vorhängen versehen ist. Inmitten seiner Vorderwand befindet sich eine Röhre von 9 Cm. Durchmesser und 16 Cm. Länge, welche ebenfalls mit einem rothen Glase verschlossen war, so dass das 6,5 Cm. dicke Bündel Sonnenstrahlen, ehe es in den Kasten gelangte, durch eine Schicht von fünf rothen Gläsern gehen musste. Dieses Lichtbündel wurde durch eine innerhalb des Kastens aufgestellte Linse von 16 Cm. Brennweite und 75 Mm. Durchmesser auf der Flaschenwand concentrirt, und der kleine fluorescirende Lichtfleck durch das Spectroskop beobachtet, dessen Spaltrohr durch die dichtgeschlossenen Vorhänge in den Kasten bis nahe an die Flaschenwand hineinragte; die Scala war beleuchtet durch eine in dunkelm Gehäuse, dessen seitliche Oeffnung ebenfalls durch rothes Glas verschlossen war, brennende Gasflamme. Der brechbarere Theil des Fluorescenzspectrums war sehr schön mit grünlicher Färbung bis 55 sichtbar, während im Spectrum des erregenden Lichts, selbst wenn man die ganze verfügbare Lichtmenge mittelst der Linse auf dem Spalte des Spectroskops concentrirte, die Absorption bei 45 begann und bei 47 vollständig wurde.

Da die Strahlen vor 47 die Fluorescenz des Naphthalinroths nur schwach erregen, so ist, um dieselbe sichtbar zu machen, eine beträchtliche Intensität des erregenden Lichtes nothwendig, was eben durch die beschriebene Anordnung erreicht wurde. Wenn Hagenbach selbst mit zwei rothen Gläsern das Fluorescenzlicht nicht zu sehen vermochte, so kann das nur darin seinen Grund haben, dass er eine zu geringe Lichtmenge einwirken liess, und den Spalt des Spectroskops der fluorescirenden Flüssigkeit nicht hinlänglich nahe brachte. Mit zwei rothen Gläsern, welche die brechbareren Strahlen erst von D an völlig absorbiren, erscheint das Fluorescenzlicht bei Anwendung unserer Beobachtungsmethode geradezu glänzend und erstreckt sich sogar bis 56.

Der einzig mögliche, oder vielmehr fast unmögliche, Einwand, welcher gegen die Beweiskraft dieses Versuchs erhoben werden könnte, wäre etwa der folgende. Es könnte durch die Schicht von fünf rothen Gläsern doch noch etwas grünes und blaues Licht durchgegangen sein, welches bei der angewendeten starken Concentration, obgleich auch so dem Auge unsichtbar,

den brechbareren Theil des Fluorescenzspectrums hervorgerufen hätte. Um auch diesen Einwand zu beseitigen, wurde das durch die vier Gläser durchgegangene Licht mittelst Spalt, Linse und Prisma zu einem Spectrum ausgebreitet, dessen allein sichtbarer rother Theil auf die mit dem fünften rothen Glase bedeckte Oeffnung des Kastens fiel; der unsichtbare brechbarere Theil des Spectrums, welcher jene verdächtigen grünen und blauen Strahlen hätte enthalten müssen, wurde von der Stelle an, wo die Absorption vollständig wurde, durch einen dunkeln Schirm aufgefangen, und das in den Kasten eingedrungene Licht, welches sicher nur Strahlen vor 47 enthielt, durch die Linse wie vorhin auf der Flüssigkeit concentrirt. Das Fluorescenzlicht war, obwohl wegen der viel geringeren Menge des erregenden Lichts ungleich schwächer als vorher, für das an die Dunkelheit gewöhnte Auge gleichwohl noch bis 55 deutlich erkennbar.

Es steht demnach fest, dass *orangerothes Licht* (vor 47) *beim Naphthalinroth auch den brechbareren grüngelben Theil des Fluorescenzlichts* (bis 55) *zu erregen im Stande ist.*

3. *Versuche mit homogenen Spectralfarben.* Die vordere Oeffnung des dunkeln Kastens wurde durch einen Schirm verschlossen, in welchem ein verticaler Spalt von $^1/_2$ Mm. Breite in horizontaler Richtung verschoben werden konnte. In der Ebene dieses Schirms wurde ein scharfes horizontales Sonnenspectrum entworfen. Das homogene Licht, welches durch den Spalt in den Kasten gelangte, wurde durch eine in demselben aufgestellte Linse von 16 Cm. Brennweite auf der Flaschenwand concentrirt und der kleine fluorescirende Lichtfleck durch das Spectroskop beobachtet. Die Stellung der Flasche wird so regulirt, dass ausser dem Fluorescenzlicht nur noch das an der Flaschenwand zerstreute, nicht aber das regelmässig reflectirte Licht in das Spectroskop dringen kann. Dieses zerstreute Licht vermag die Beobachtung in keiner Weise zu beeinträchtigen, da es homogen ist und daher nur einen schmalen Streif im Spec-
um einnimmt; ja es muss sogar willkommen geheissen werden,
ı es dem Beobachter das erregende Licht gleichzeitig mit dem
regten Fluorescenzlicht vor Augen führt. Um jedoch das er-
ıgende Licht noch besonders zu controliren, war auf die Fla-
ıhenwand ein weisses Papierstückchen geklebt, welches durch
ıe geringe Drehung der Flasche um ihre verticale Axe an die

Stelle des Lichtflecks gebracht werden konnte und nun das einfallende Licht durch diffuse Zurückwerfung mit grosser Lichtstärke in das Spectroskop gelangen liess. Sowohl vor als nach jeder Beobachtung des Fluorescenzlichts wurde auf diese Weise die Stelle der Scala abgelesen, welche dem erregenden Lichte entsprach; diese beiden Ablesungen waren stets einander gleich, da der Uhrwerk-Heliostat das Spectrum unverrückt an derselben Stelle festhielt. Der Spalt des Spectroskops war so weit geöffnet, dass sein scharfbegrenztes homogenes Bild etwa halb so breit erschien als der Zwischenraum zweier benachbarter Theilstriche der Scala, und zur Bezeichnung der Brechbarkeit des erregenden Lichtes wurde stets derjenige Theilstrich notirt, welcher der brechbareren Seite dieses Spaltbildes entsprach. Von den Beobachtungen, welche sich von Theilstrich zu Theilstrich durch das ganze Spectrum erstreckten, will ich nur diejenigen anführen, welche in den kritischen Theil des Spectrums fallen.

Erregendes Licht.	Fluorescenzlicht.
39	nichts
40	nichts
41	35–55 äusserst schwach
42	35–55 sehr schwach
43	35–55 schwach
44	34–56 stärker
45	34–56 "
46	33–57 noch stärker
47	33–57 " "
48	33–57 sehr hell
49	33–57 " "
50	33–57 " "
51	33–57 glänzend hell
52	33–57 " "
u. s. w.	

Mit concentrirtem weissen Sonnenlicht erregt ist das Fluorescenzspectrum noch schwach bis 60 sichtbar, und beginnt schon schwach etwa bei 28. Diese lichtschwächsten Partien waren bei der viel weniger starken Erregung durch homogenes Licht begreiflicherweise nicht sichtbar, sondern das Spectrum erschien von beiden Enden her um so mehr verkürzt, je geringer die Erregungsfähigkeit der einwirkenden Strahlengattung war. Namentlich sei hervorgehoben, dass auch die schwach e

regenden blauen Strahlen das Fluorescenzspectrum nur in derselben Ausdehnung sehen lassen wie die rothen bei 44 und 45. Unter Berücksichtigung dieser Umstände sehen wir uns durch vorstehende Beobachtungen jedenfalls zu dem Schlusse berechtigt, dass jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl beim Naphthalinroth sämmtliche Strahlenarten des Fluorescenzlichtes hervorruft, sowohl diejenigen, welche eine grössere oder gleiche, als diejenigen, welche eine kleinere Wellenlänge als er selbst besitzen.

Das Sonnenspectrum wurde zuerst auf folgende Art entworfen. Das Sonnenlicht fiel durch den an der Heliostat-Oeffnung angebrachten 2 Mm. breiten verticalen Spalt auf eine $2^m,40$ entfernte achromatische Linse von 857 Mm. Brennweite; dicht hinter derselben stand ein Merz'sches Flintglasprisma, $1^m,30$ von der Oeffnung des Kastens entfernt. Der kleine Lichtfleck, welchen die innerhalb des Kastens aufgestellte Linse auf der Flaschenwand entwirft, ist nichts anderes als das verkleinerte reelle Bild des Prisma's, in welchem sich alle vom Prisma aus in den Kasten gedrungenen Strahlen sammeln. Da der die Kastenöffnung bedeckende Spaltschirm sich an der Stelle befindet, wo das scharfe Spectrum entsteht, so kann von dem durch das Prisma gebrochenen Licht nur jene homogene Partie zum Lichtfleck gelangen, welche der jeweiligen Stellung des Spaltes innerhalb des Spectrums entspricht. Ausserdem lässt sich aber nicht vermeiden, dass das Prisma, obgleich seine matten Flächen sorgfältig geschwärzt sind, auch eine geringe Menge diffusen weissen Lichtes ausstrahlt, von welchem ein Antheil ebenfalls durch den Spalt dringt und sich in dem kleinen Lichtfleck sammelt; betrachtet man daher den letzteren, indem man ihn auf dem Papierstückchen auffängt, durch das Spectroskop, so gewahrt man ausser der sehr hellen dem homogenen Lichte zugehörigen schmalen Lichtlinie noch ein sehr lichtschwaches continuirliches Spectrum, welches herrührt von jenem diffusen weissen Licht. Es könnte daher eingewendet werden, dass der wahrgenommene brechbarere Theil des Fluorescenzspectrums von diesem diffusen weissen Lichte hervorgerufen sei. Dass dem jedoch nicht so ist, dafür liegt der Beweis in den angeführten Versuchen selbst. Das diffuse Licht ist nämlich in ganz gleicher Weise vorhanden, gleichviel welche Farbe des Spectrums man einwirken lässt;

wäre also der brechbarere Theil des Fluorescenzlichts dem diffusen Lichte zuzuschreiben, so müsste er bei 40, 39 oder noch weiter gegen das rothe Ende des Spectrums ebenso gut wahrzunehmen sein wie bei 48, 50 u. s. w.; da aber bei Einwirkung der rothen Strahlen unterhalb 40 gar kein Fluorescenzlicht gesehen wird, so muss geschlossen werden, dass jenes diffuse weisse Licht bei unserer Versuchsanordnung nicht stark genug ist, um eine im Spectroskop wahrnehmbare Fluorescenz zu erregen.

Um gleichwohl auch dieses vom Prisma diffundirte weisse Licht zu beseitigen, wurde auf dem Wege des einfallenden Lichts, ungefähr 1 M. vom Spalte am Heliostaten entfernt, ein zweiter ebenfalls 2 Mm. breiter Spalt und dicht hinter demselben ein Prisma mit gerader Durchsicht aufgestellt, welches auf der Oberfläche der achromatischen Linse ein allerdings nicht ganz reines Spectrum entwarf. Ein dicht vor dieser Linse angebrachter dunkler Schirm mit einer 5 Mm. breiten Spalte liess nur einen begrenzten Theil dieses Spectrums durch die Linse auf das hinter derselben stehende Flintprisma gelangen, welches nun auf der Spaltebene des Kastens ein ganz reines partielles Spectrum erzeugte. Das in den Kasten eingedrungene Licht, auf dem Papierstückchen concentrirt und durch das Spectroskop betrachtet, erwies sich jetzt als völlig homogen. Zwar sandte das Flintprisma auch jetzt noch diffuses Licht aus; dasselbe konnte aber nur dem begrenzten Theile des Spectrums angehören, mit welchem das Prisma beleuchtet war, und wurde seiner Lichtschwäche wegen im Spectroskope nicht wahrgenommen. Bei der Untersuchung der Wirkung der rothen und orangefarbenen Strahlen liess man z. B. nur Strahlen vor D auf das Flintprisma gelangen, so dass das ohne Zweifel vorhandene, aber gewiss nur in unmerklichem Grade wirksame diffuse Licht dem kritischen Theile des Spectrums zugehörte. Die Resultate waren bei dieser neuen Versuchsanordnung dieselben, welche oben bereits angegeben sind.

Diese letztere ebenso einfache als unmittelbare Beobachtungsmethode wurde auch bei den später zu besprechende Untersuchungen angewendet und durchaus zweckentsprechen gefunden. Sie besitzt den ganz wesentlichen Vorzug, das der Spalt des Spectroskops, von dessen Spaltfläche die das Ve gleichsprisma tragende Vorrichtung abgeschraubt wird, d fluorescirenden Flüssigkeit sehr nahe gebracht werden kan

Eine möglichst grosse Annäherung ist aber nicht blos der grösseren Lichtstärke wegen erwünscht, sondern, wenn es sich um die Bestimmung der oberen Grenze des Fluorescenzlichtes handelt, hauptsächlich aus dem Grunde, weil das Verhältniss des aus dem Innern der Substanz kommenden Fluorescenzlichts zu dem von der Oberfläche ausstrahlenden um so grösser ausfällt, je weiter man den Spalt des Spectroskops von der fluorescirenden Substanz entfernt. Das aus dem Innern dringende Fluorescenzlicht ist aber durch Absorption seiner brechbareren Strahlen beraubt, und lässt daher, wenn es sich in erheblicher Menge dem oberflächlichen Lichte beimischt, das Fluorescenzspectrum an seiner brechbareren Seite verkürzt erscheinen, ein Umstand, der sich bei den schwächer erregenden Strahlen in noch erhöhtem Masse geltend macht, da, wie oben bereits bemerkt wurde, jenes Verhältniss auch um so grösser wird, je geringer die Absorptionsfähigkeit der einfallenden Strahlen ist.

Bei Hagenbach's erster Methode [1]), — das erregende Licht wird durch einen Spiegel auf die freie Flüssigkeitsoberfläche und das Fluorescenzlicht durch einen zweiten Spiegel auf den Spalt des Collimators gelenkt —, ist eine genügende Annäherung des Spaltes an die fluorescirende Flüssigkeit gar nicht möglich. Die damit erlangten Resultate sind daher von dem Einflusse der Absorption nicht frei und können somit bei Entscheidung der Frage, um die es sich hier handelt, nicht ins Gewicht fallen.

Auch die Methode des Herrn Lubarsch, — Beobachtung mit fluorescirendem Ocular —, kann in der vorliegenden Frage nicht als ausschlaggebend anerkannt werden. Denn das an der Vorderfläche des Diaphragmas entwickelte Fluorescenzlicht muss, ehe es zum Auge gelangt, durch eine Schicht der Flüssigkeit hindurchgehen; beim Naphthalinroth aber werden die brechbareren Strahlen des Fluorescenzlichts, wie Herr Lubarsch richtig angibt, selbst bei grosser Verdünnung noch merklich absorbirt. Desswegen gestattet diese Methode überhaupt nur mit sehr verdünnten Lösungen zu arbeiten; mit wachsender Verdünnung wird aber nicht nur die Absorption, sondern gleich-

---

1) Pogg. Ann. Bd. CXLVI. S. 67.

zeitig auch die Intensität des Fluorescenzlichts, wenn auch nicht in gleichem Masse, herabgesetzt. Bei unserer Methode hingegen empfiehlt es sich, um das aus dem Innern kommende Licht im Verhältniss zum oberflächlichen möglichst zu schwächen, die Lösung ziemlich concentrirt zu wählen.

Hinsichtlich unserer Methode muss noch ein Umstand erwähnt werden, der zu Bedenken Anlass geben könnte: nämlich die Fluorescenz des Glases der Flasche. Dieselbe könnte jedoch überhaupt nur für die dunkelblauen und violetten Strahlen, welche allein diese Fluorescenz zu erregen im Stande sind, in Betracht kommen, und man überzeugt sich leicht, dass sie auch hier unmerklich bleibt. Bei Anwendung von concentrirtem weissem Sonnenlichte dagegen wird die Fluorescenz der Glaswand allerdings wahrnehmbar; in diesem Falle, welcher übrigens mit der hier besprochenen Methode in keinem unmittelbaren Zusammenhange steht, bringt man die Flüssigkeit in einen kleinen Trog mit Bergkrystallwänden.

4. Versuche nach Hagenbach's zweiter Methode. Der oben beschriebene Kasten wurde mit seiner offenen Seite nach oben gekehrt und die hintere Wand, welche als Schieber construirt war, entfernt. Ein reines Spectrum wird ganz wie vorhin entworfen, und fällt auf den verticalen Spalt an der Vorderfläche des Kastens. Innerhalb des letzteren ist eine Linse und hinter ihr ein total reflectirendes Prisma mit horizontalen Kanten aufgestellt, welches das aus der Linse tretende Licht nach abwärts wirft, so dass auf der Oberfläche der in einem flachen Gefässe befindlichen Flüssigkeit ein scharfes Bild des homogen beleuchteten Spaltes entsteht. Das Gefäss steht auf einer mit drei Stellschrauben versehenen Holzplatte; in demselben liegt auf Glasklötzchen ein Lineal aus mattgeschliffenem Milchglas, welches durch Handhabung der Stellschrauben genau in die Ebene des Flüssigkeitsspiegels gebracht wird, und zwar so, dass sein einer Rand das schmale Spaltbild senkrecht halbirt. Dieser Lichtstreifen, welcher zur Hälfte aus dem von der Milchglasplatte aufgefangenen erregenden Licht, zur andern Hälfte aus Fluorescenzlicht besteht, wird nun durch ein in der Hand gehaltenes Prisma mit gerader Durchsicht, dessen brechende Kante zu dem Lichtstreifen parallel ist, betrachtet. Der Kopf des Beobachters, welcher sich von der Hinterseite des Kastens her in diesen hineinbeugt, wird mit einem an den obern

Rändern des Kastens befestigten schwarzen Tuch umhüllt, um alles fremde Licht abzuhalten. Durch das Prisma sieht man nun den schmalen Streifen des erregenden homogenen Lichts und darunter das Spectrum des Fluorescenzlichts. Wählt man als erregendes Licht Orange nahe vor D, etwa den Theilstrichen 48 bis 50 der Bunsen'schen Scala entsprechend, so sieht man das Fuorescenzspectrum auch nach der brechbareren Seite hin merklich über den schmalen Streifen des erregenden Lichtes hinausragen, wobei die grünlichgelbe Farbe dieses brechbareren Theils im Contraste mit dem reinen Orange des erregenden Lichts besonders auffällt und die Wahrnehmung desselben erleichtert. Bei Anwendung der schwächer erregenden Strahlen vor 48 vermochte ich allerdings den brechbareren Theil des Fluorescenzlichtes nicht mehr wahrzunehmen; derselbe war aber ebenso wenig sichtbar, wenn die gleichfalls schwach erregenden blauen Strahlen wirkten. Die Ursache dieser Unsichtbarkeit ist dieselbe, welche die schwach fluorescirenden Partien des auf die Flüssigkeit projicirten Spectrums röthlich erscheinen lässt (s. oben S. 191). Dass in beiden Fällen die brechbareren Strahlen gleichwohl vorhanden sind, davon überzeugt man sich durch ein Browning'sches Taschenspectroskop, dessen Spalt man der fluorescirenden Flüssigkeit möglichst nahe bringt. Der Hauptfehler dieser zweiten Methode Hagenbach's liegt in der Anwendung des freien Prismas, welches der fluorescirenden Flüssigkeit nicht genügend nahe gebracht werden kann, sondern mindestens um die Weite des deutlichen Sehens von ihr entfernt bleibt. Bei einer relativ so bedeutenden Entfernung erlangt aber das aus dem Innern der Flüssigkeit kommende und seiner brechbareren Strahlen durch Absorption beraubte Fluorescenzlicht einen zu grossen Einfluss neben dem von der Oberfläche ausstrahlenden, und zwar einen um so grösseren, je geringer die erregende Kraft der einfallenden Strahlen ist. Wenn diese Methode beim Naphthalinroth dennoch wenigstens für stär-ker erregende Strahlen zum Ziele führte, so ist diess wie ich glaube dem Zusammentreffen zweier günstiger Umstände zuzuschreiben; es ist nämlich erstens die Fluorescenz des Naphthalinroths aussergewöhnlich stark und zweitens befinden sich die kritischen Strahlen an einer Stelle des Spectrums, wo für unser Auge ein rascher Farbenwechsel von Orange durch Gelb in

Gelbgrün stattfindet. Mit andern Substanzen, bei welchen diese Verhältnisse nicht so günstig liegen, habe ich mittelst dieser Methode kein Resultat erhalten können, auf welches sich ein sicherer Schluss hätte gründen lassen.

Auch die Methode des derivirten Spectrums, welche sich gleichfalls eines freien Prismas bedient, ist aus denselben Gründen so wenig wie die eben besprochene zu feineren Untersuchungen tauglich.

II. Chlorophyll.

Schon in meiner früheren Eingangs citirten Arbeit hatte ich durch Versuche mit dem elektrischen Flammenbogen, in welchem ein Lithiumsalz zum Verdampfen gebracht wurde, es mindestens wahrscheinlich gemacht, dass auch die Fluorescenz des Chlorophylls dem Stokes'schen Gesetz nicht unterworfen sei. Versuche mit reinen Spectralfarben, nach der oben (I. 3) beschriebenen Methode ausgeführt, haben dieses Resultat bestätigt, indem sie zeigten, dass jeder wirksame Strahl, und namentlich jeder Strahl zwischen B und C, das ganze von B bis C reichende Fluorescenzspectrum hervorruft.

III. Eosin.
(Tetrabromfluoresceinkalium.)

Das im Handel vorkommende Eosin bildet im festen Zustande ein röthliches Pulver vermischt mit Krystallblättchen, die in goldgrüner Oberflächenfarbe schimmern. Die wässerige oder alkoholische Lösung lässt im concentrirten Zustande nur das äusserste Roth durch und ist daher beinahe undurchsichtig; bei mittlerer Concentration erscheint sie schön granat- oder morgenroth; im Spectrum zeigt sich alsdann ein breiter dunkler Streifen von 68—81, welcher, bei 68 schwach beginnend, zwische[n] 72 und 79 vollkommen schwarz ist; unmittelbar hinter F(90 95 befindet sich ein zweiter weniger dunkler Streifen; in dem Zwi schenraum zwischen diesen zwei Streifen ist die Absorption noc[h] ziemlich stark, so dass beide bei wachsender Concentration i[n] ein einziges breites Band zusammenfliessen. Blau und Indig[o]

werden nur schwach absorbirt, erst bei G beginnt die Absorption wieder stärker zu werden und erhebt sich bei H zu einem dritten Maximum. In ganz verdünnter Lösung, welche rosenroth erscheint, bleibt nur noch der erste dunkle Streifen zwischen 73 und 79 als schattenartiges Band übrig, dessen dunkelste Stelle etwa bei 76 liegt

Die Eosinlösung fluorescirt sehr stark mit schön erbsengrüner Farbe. Projicirt man, mit Quarz-Linse und -Prisma, das Sonnenspectrum auf die Oberfläche der Flüssigkeit, so sieht man die Fluorescenz unmittelbar hinter D beginnen und sich über das ganze übrige Spectrum bis weit ins Ultraviolett erstrecken. Die drei Maxima der Fluorescenz entsprechen genau denjenigen der Absorption; sie stehen erbsengrün auf bräunlichgrünem Grunde; alle schwächer fluorescirenden Regionen des Spectrums (50—65, Blau, Indigo, Ultraviolett) zeigen nämlich diesen letzteren Farbenton.

Das Spectrum des Fluorescenzlichts enthält Roth, Orange, Gelb und Grün, und erstreckt sich von 28 bis 77. Durch einen zwischen 53 und 59 liegenden sehr schwachen dunklen Streifen wird es in zwei Theile getheilt, von denen der eine bei 46, der andere bedeutend lichtstärkere bei 65 seine hellste Stelle hat. Die Fluorescenz des Eosins befolgt die Stokes'sche Regel nicht. Die Untersuchung mit reinen Spectralfarben nach der oben beschriebenen Methode ergab nämlich, dass jeder wirksame Strahl das ganze Fluorescenzspectrum, sowohl die weniger als die stärker brechbaren Strahlen, hervorruft. Das Eosin ist zum Nachweis dieser Thatsache noch geeigneter als das Naphthalinroth, weil das Spectrum seines Fluorescenzlichts einen breiteren Bezirk umfasst, und daher bei Anwendung des am wenigsten brechbaren erregenden Lichts nach der brechbareren Seite hin beträchtlich über dieses hinausragt.

IV. Chamaeleinroth.

Von Herrn Dr. Victor Griessmayer, Privatdocent am Polytechnikum in München, erhielt ich zwei Substanzen, welche derselbe vor mehr als zehn Jahren im analytisch-chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule in Zürich durch Er-

hitzen von salzsaurem Anilin mit Azobenzol in zugeschmolzener Glasröhre dargestellt hatte, jedoch in Folge eines Unfalls in so geringer Menge, dass ihre elementare Zusammensetzung nicht sicher ermittelt werden konnte. Die eine Substanz besteht aus beinahe schwarzen, kupferroth glänzenden, krystallinischen Körnchen und löst sich in Alkohol mit dunkelblauer Farbe, die andere, aus violettschwarzen Körnchen bestehend, löst sich in Alkohol und Aether mit schön violettrother Farbe. Nach Herrn Griessmayer's Ansicht ist der erstere Körper Azotriphenylblau (C_{18} H_{15} N_3), der zweite Hydrazotriphenylroth (C_{18} H_{17} N_3). Da der blaue Körper durch Wasserstoffaufnahme in den rothen übergeht, und aus letzterem durch verschiedene chemische Agentien wieder anders gefärbte Substanzen abgeleitet werden können, so schlägt Herr Griessmayer für die Gruppe dieser Stoffe den Trivialnamen „Chamaelein" vor; wir wollen demgemäss den ersteren Körper Chamaeleinblau, den letzteren Chamaeleinroth nennen, und zunächst die optischen Eigenschaften des Chamaeleinroths kennen lernen.

Das Absorptionsspectrum der ätherischen Lösung des Chamaeleinroths zeigt bei mässiger Concentration drei dunkle Streifen im grünen Theile des Spectrums, den stärksten im Gelbgrün (Maximum bei 57), einen schwächeren im Grün bei E (Maximum bei 72) und einen noch schwächeren im Blaugrün vor F (Maximum bei 88); der erste Streifen ist nach der weniger brechbaren Seite hin von einem gleichmässig dunkeln schattenartigen Bande, welches etwas vor D beginnt, gesäumt. Bei wachsender Concentration verschmelzen die beiden ersten dunkeln Streifen zu einem breiten schwarzen Band, zu welchem sich auch bald der dritte gesellt, so dass alsdann das Grün völlig ausgelöscht, und nur noch Roth, Blau und Violett übrig gelassen ist. In sehr concentrirter Lösung verschwinden auch die beiden letzteren Farben, und nur das Roth vor C wird durchgelassen.

Mit weissem Lichte erregt fluorescirt diese Flüssigkeit schön orangegelb, jedoch weder so lichtstark noch so gesättigt wie das Naphthalinroth. Lässt man die erregenden Strahlen durch ein blaues Glas gehen, so erscheint das Fluorescenzlicht lehmgelb.

Im Spectrum, das mit Quarzapparaten auf die Flüssigkeit projicirt wird, beginnt die Fluorescenz etwas hinter C, etwa bei

40, und reicht ziemlich weit ins Ultraviolett; drei Maxima der Fluorescenz, den Absorptionsmaximis entsprechend, treten deutlich hervor, das stärkste hinter D, das nächsthelle zwischen E und b, das schwächste vor F. Etwa von b an zeigt die Fluorescenz einen schmutzig lehmfarbenen Farbenton, mit Ausnahme des Maximums vor F, welches wieder mit reinerem Gelb aus dem schmutzig gefärbten Grunde hervortritt.

Das vollständige Spectrum des Fluorescenzlichts besteht aus zwei durch einen fast ganz dunkeln Zwischenraum (von 58 bis 63) getrennten Theilen. Der weitaus hellere erste Theil umfasst Roth, Orange, Gelb und Grüngelb, reicht von 30 bis 58, und ist durch ein dunkleres Band, welches von 43 bis 51 geht und bei 44 am dunkelsten ist, wieder in eine rothe und eine gelbe Partie geschieden; der weniger lichtstarke brechbarere Theil des Fluorescenzspectrums beginnt bei 63, erstreckt sich durch Grün, Blau und Indigo etwa bis 120, und ist zwischen 70 und 90 am hellsten.

Diese beiden Theile des Fluorescenzspectrums verhalten sich dem erregenden Lichte gegenüber ganz verschieden; der zweite brechbarere Theil gehorcht nämlich der Stokes'schen Regel, der erstere weniger brechbare dagegen gehorcht ihr nicht.

Lässt man nämlich nach der bereits beschriebenen Methode die einzelnen homogenen Strahlen eines reinen lichtstarken Spectrums, von den brechbarsten angefangen, der Reihe nach einwirken, so beobachtet man, dass das Fluorescenzspectrum, so lange sich das erregende Licht im Bereiche seines zweiten Theiles bewegt, immer kürzer wird, und zwar so, dass das erregende Licht die obere scharf abgeschnittene Grenze des jeweiligen Fluorescenzspectrums bildet; das Fluorescenzlicht wird hier durch das erregende Licht gleichsam zurückgeschoben. Sobald aber das erregende homogene Licht in den Bereich des ersten Theils des Fluorescenzspectrums eintritt, hört das Zurückschieben auf; jeder homogene Strahl zwischen 41 und 58 erregt den ganzen ersten Theil des Fluorescenzspectrums von 30 bis 58.

V. Chamaeleinblau.

Die dunkelblaue Lösung zeigt drei Maxima der Absorption, ein starkes im Gelb bei 56, ein schwächeres im Roth bei 45, und ein noch schwächeres nur schwierig erkennbares im Grün vor E bei 69. Bei mittlerer Concentration erscheint der brechbarere Theil des Roth, das Orange, Gelb und Grün ausgelöscht, während das äusserste Roth einerseits und Blau und Violett andrerseits fast unversehrt bleiben.

Die Flüssigkeit fluorescirt schwach mit schmutzig fleischröthlicher Farbe; das auf sie projicirte Spectrum zeigt im Blau, Violett und Ultraviolett sehr schwache Fluorescenz, erst vor F ist dieselbe mit röthlichbrauner Farbe deutlich; drei Maxima entsprechen denjenigen der Absorption: das erste (45) ist roth gefärbt, das zweite stärkste (56) orangeroth, das dritte (69) bräunlichgelb, auf röthlichbraunem Grunde.

Das vollständige durch weisses Sonnenlicht erregte Fluorescenzspectrum beginnt schwach bei 23, deutlich bei 30, und zerfällt in drei Theile, einen rothen, einen gelben, und einen aus Grün, Blau und Violett bestehenden, welche durch zwei dunklere Zwischenräume, deren Minima resp. bei 45 und 60 liegen, von einander getrennt sind. Die rothe Region ist am hellsten zwischen 35 und 42, die gelbe Region, von den dreien die lichtstärkste, ist sehr hell von 51 bis 57 und hat ihr Maximum bei 54; die dritte Region hat ihre hellste Stelle im Grün zwischen 70 und 76, und erstreckt sich ins Violett bis 150.

Die erste und dritte Region dieses Fluorescenzspectrums unterwerfen sich der Stokes'schen Regel, die mittlere Region aber nicht. Lässt man nämlich die reinen Spectralfarben, vom äussersten Violett angefangen, der Reihe nach einwirken, so wird die dritte Region zurückgeschoben, das Zurückweichen hört aber auf, sobald das erregende Licht in den Bereich der zweiten Region eintritt, denn jeder Strahl zwischen 60 und 45 erregt die beiden ersten Theile de Fluorescenzspectrums von 30 bis 57; vor 45 aber i nur noch rothes Fluorescenzlicht wahrnehmbar, und hier begin das Zurückschieben wieder, indem jeder dieser rothen Strahle nur denjenigen Theil des Fluorescenzspectrums hervorruft, d weniger brechbar ist als er selbst.

VI. Chamaeleingrün.

Durch Auflösen des festen Chamaeleinroths in verdünnter Schwefelsäure erhielt ich eine schön blaugrüne Flüssigkeit, welche prachtvoll karminroth fluorescirt. Neben dem Chlorophyll bis jetzt die einzige mir bekannte grüne Substanz mit rother Fluorescenz, übertrifft das Chamaeleingrün jenes an Schönheit und Leuchtkraft des Fluorescenzlichts, welches selbst in einer äusserst verdünnten beinahe wasserhellen Lösung noch mit auffallender Lichtstärke wahrgenommen wird.

Das Absorptionsspectrum ist ausgezeichnet durch drei dunkle Streifen, im Roth, im Gelb und im Grün, von denen der erste und weitaus kräftigste sein Maximum bei 39 hat, der zweite schwächere bei 52, der dritte noch schwächere bei 68; die Minima der Absorption zwischen diesen Streifen liegen etwa bei 47 und 62. Am schwächsten ist die Absorption im Grün und Blaugrün (Minimum zwischen 70 und 80), erhebt sich aber wieder gegen das violette Ende des Spectrums.

Entwirft man ein Sonnenspectrum auf der Flüssigkeit, so sieht man die Fluorescenz etwas hinter B beginnen; drei helle Streifen, den drei Absorptionsstreifen entsprechend, leuchten roth mit abnehmender Lichtstärke. Hinter dem dritten Streifen wird die Fluorescenz sehr schwach, auch ist sie hier nicht mehr roth, sondern grünlichgrau; sie wird alsdann, indem sie den grünlichgrauen Farbenton, jedoch immer mehr ins Graue ziehend, beibehält, im Blau wieder stärker, erreicht ein Maximum bei H, und erstreckt sich noch weit ins Ultraviolett.

Das vollständige Spectrum des mit weissem Sonnenlicht erregten Fluorescenzlichts besteht aus zwei Theilen, welche durch einen von 42 bis 49 reichenden fast vollkommen dunkeln Zwischenraum von einander getrennt sind; der erste rothe Theil, von 28 bis 42, ist weitaus der hellste und hat sein Maximum etwa bei 37; der zweite viel lichtschwächere Theil erstreckt sich von 49 bis ans violette Ende (165) und zeigt von 55 bis 90 seine grösste und auf dieser ganzen Strecke ziemlich gleichmässige Lichtstärke. Erregt man mit Licht, welches durch ein rothes Glas gegangen ist, so erhält man blos den ersten rothen Theil des Fluorescenzspectrums, während der zweite gänzlich fehlt. Bei Anwendung eines blauen Kobaltglases dagegen erscheint das Fluorescenzlicht nicht mehr roth, sondern schmutzig braungelb; sein Spectrum besteht zwar jetzt aus jenen nämlichen

beiden Theilen, aber der zweite aus Gelb, Grün, Blau und Violett bestehende ist nun lichtstärker als der rothe.

Die Untersuchung mit den einzelnen Spectralfarben ergab, dass der zweite Theil des Fluorescenzspectrums durch das erregende Licht zurückgeschoben wird, der erste dagegen nicht. Jeder rothe Strahl zwischen 30 und 42 erregt nämlich den ganzen rothen Theil des Fluorescenzspectrums von 30 bis 42.

Fassen wir schliesslich die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen zusammen, so gelangen wir zu folgenden Sätzen:

1) Es gibt zwei Arten von Fluorescenz.

Bei der ersten Art ruft jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl, der vermöge seiner Brechbarkeit innerhalb die Grenzen des Fluorescenzspectrums oder eines bestimmten Gebietes desselben fällt, nicht bloss Strahlen von grösserer und gleichgrosser, sondern auch solche von kürzerer Wellenlänge hervor, und zwar letztere soweit sie dem betreffenden Gebiete angehören.

Bei der zweiten Art ruft jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl nur diejenigen Strahlen des Fluorescenzspectrums hervor, welche eine grössere oder mindestens gleichgrosse Wellenlänge besitzen als er selbst.

2) Es gibt Körper, welchen nur die erste Art der Fluorescenz eigen ist; bei ihnen wird durch jeden erregungsfähigen homogenen Lichtstrahl stets das ganze Fluorescenzspectrum wachgerufen. Dieselben sind demnach der Stokes'schen Regel nicht unterworfen. Dahin gehören das Naphthalinroth, das Chlorophyll und das Eosin.

3) Es gibt Körper, welche nur die zweite Art der Fluorescenz besitzen, und welche demnach in der ganzen Ausdehnung ihres Fluorescenzspectrums der Stokes'schen Regel gehorchen. Hierher scheint die Mehrzahl der bisher untersuchten fluorescirenden Substanzen gezählt werden zu müssen.

4) Es gibt Körper, welche beide Arten von Fluorescenz besitzen, so dass einem gewissen Gebiete

ihres Fluorescenzspectrums die erste Art, den übrigen Theilen die zweite Art der Fluorescenz eigen ist. Dieselben gehorchen also nur theilweise der Stokes'schen Regel Dahin gehört das Chamaeleinroth, das Chamaeleinblau und das Chamaeleingrün.

Herr Professor **Hilger**

legte der Gesellschaft die folgende, in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit vor:

Ueber Cyclamin, Primulin und Primulacampher

von Dr. L. **Mutschler**.

Einleitung.

Die Knolle von Cyclamen europaeum, Primulaceae, wurde zuerst im Jahre 1830 von Saladin näher auf ihre chemischen Bestandtheile untersucht.

Saladin [1]) zog das wässerige Extract der Knollen mit Alcohol aus, und überliess das alcoholische Filtrat der freiwilligen Verdunstung, wobei sich dann kleine, weisse, spitzig zulaufende Punkte abschieden, die einen bittern, scharfen, besonders den Schlund in hohem Grade reizenden Geschmack besassen. Diese Krystalle reagirten neutral, die alcoholische Lösung derselben wurde durch Wasser und Aether stark getrübt, ebenso durch Galläpfelaufguss.

Von Wasser bedürfen diese Krystalle 500 Theile zur Lösung; durch concentrirte Schwefelsäure werden sie röthlich gefärbt, durch Salpetersäure in Oxalsäure umgewandelt. Salzsäure war ohne Einwirkung auf dieselben.

Saladin gibt diesen Krystallen den Namen Arthanitin, herrührend von dem älteren Namen Rad. Arthanitae für Rad. Cyclaminis. In den Blättern von Cyclamen europaeum fand Saladin kein Arthanitin. Ferner hat Saladin noch in der Wurzel von Primula veris, Anagallis arvensis und Limosella aquatica kleine Mengen von Arthanitin entdeckt.

Aus der Wurzel von Primula veris stellte dieser Forscher ch ein »halbconcretes,« gelbliches, fenchelartig riechendes, herisches Oel dar, das in der Wurzel von Anagallis und Lioosella nicht enthalten war.

Zu derselben Zeit etwa wie Saladin unterwarfen auch

1) Journal de Chimie médic. VI. p. 417.

Buchner und Herberger [1]) die Knolle von Cyclamen europaeum einer chemischen Untersuchung.

Buchner und Herberger stellten das Cyclamin auf andere Weise als Saladin dar, sie extrahirten die frischen, zerquetschten Knollen mit 70 % Alcohol, dampften die so erhaltenen Tincturen zur Trockene ein und digerirten das trockene Pulver mit Aether, wodurch sie demselben eine geringe Menge einer wachsartigen Materie entzogen. Den Rückstand von der Behandlung mit Aether liessen sie 24 Stunden lang mit kaltem, destillirtem Wasser stehen, wodurch sie ihn von Bitterstoff, Schleim und Salzen trennten, und lösten alsdann die nun zurückgebliebene, brennend scharf schmeckende Substanz in kochendem Wasser auf. Diese wässerige Lösung wurde nun abermals zur Extractconsistenz abgedampft, das Extract mit absolutem Alcohol digerirt, und diese alcoholische Lösung langsam verdunstet, wobei sich nun hellgelbliche, mitunter ganz weisse, crystallinische Punkte absetzten, die durch wiederholtes Lösen in Alcohol und Digeriren mit gereinigter Thierkohle vollständig weiss erhalten wurden.

Buchner und Herberger bezeichnen diese Substanz nicht als bitter, wie Saladin angiebt, aber als äusserst scharf und kratzend schmeckend, auch soll concentrirte Schwefelsäure sie erst bei gelindem Erwärmen violettroth färben, nicht schon in der Kälte.

Da die Knollen von Cyclamen europaeum beim Trocknen ihren scharfen Geschmack grösstentheils verlieren, so vermutheten Buchner und Herberger, dass das Cyclamin flüchtig sei; sie erwärmten nun eine kleine Menge in einem Glasröhrchen, wobei sich die Substanz schwärzte und säuerlich reagirende Dämpfe auftraten, die von einem nicht unangenehmen Geruch begleitet waren; später trat dann brenzlicher Geruch ein und zuletzt Verkohlung, sublimirt war Nichts dabei. Ferner geben sie an, dass bei einer an den Kochpunkt des Wassers grenzenden Temperatur sich sowohl das trockene Pulver, als auch seine wässerige, wie alcoholische Lösung fast gänzlich zersetze, und soll diese Eigenschaft die Ursache des milderen Geschmackes und der geringeren Wirksamkeit der getrockneten Knolle sein.

1) Repert. für Pharmacie XXXVII. p. 36.

Wegen oben beschriebener Eigenschaften wurde das Cyclamin von Buchner in die Reihe der Subalkaloide, und in die Unterabtheilung der nicht gefärbten, fixen Subalkaloide gebracht.

Ausführlicher als die früheren Bearbeiter hat de Luca [1]) das Cyclamin untersucht.

De Luca stellte das Cyclamin dar, indem er die Cyclamenknollen viermal mit 75 % Weingeist an einem dunklen Orte von mittlerer Temperatur im Ganzen etwa 9 Wochen lang digerirte, dann aus den erhaltenen Tinkturen den Weingeist abdestillirte, den Rückstand zur Trockne verdampfte, dann mit kaltem, rectificirtem Alcohol extrahirte und diese Lösung im Keller freiwillig verdunsten liess, wobei er das Cyclamin als amorphe weisse Substanz in Form kleiner Anhäufungen erhielt.

De Luca beschreibt sein Cyclamin als weissen, amorphen, geruchlosen, scharf schmeckenden Körper, der neutral reagirt, hygroscopisch ist und sich, dem directen Lichte ausgesetzt, braun färbt. Das Cyclamin löst sich nach ihm leicht in Wasser, ebenso auch ohne Zersetzung in Glycerin, absolutem Alcohol, Holzgeist und Alkalien. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln und besitzt die eigenthümliche Eigenschaft bei 60—75° wie Eiweiss zu coaguliren; ferner soll sie die Ebene des polarisirten Lichtstrahls schwach nach links ablenken. Synaptase, nicht aber Bierhefe, spalte das Cyclamin unter Bildung von Glycose, ebenso werde es durch Salzsäure gespalten, concentrirte Schwefelsäure färbe es violettroth, auf Zusatz von viel Wasser verschwinde die Färbung unter Bildung eines weissen Niederschlages, Salpetersäure wirke schon in der Kälte darauf ein unter Entstehung saurer Verbindungen. Mit schmelzendem Aetzkali bilde sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas eine eigenthümliche in Wasser schwer lösliche Säure.

Bei der Analyse des Cyclamins erhielt de Luca:

I.	II.
C = 54,55	C = 54,54
H = 9,11	H = 9,12
O = 36,34	O = 36,34

s einer Zusammensetzung von C_2H_4O entsprechen würde.

1) Compt. rend. XLIV. p. 723. XLVIII. p. 295 u. 328. N. Repert. für arm. v. Buchn. VI. 326. 384. VIII. 58.

Th. W. C. Martius [1]) gibt im Repertorium für Pharmacie verschiedene Vorschriften zur Darstellung des Cyclamins an und hält für die Beste folgende: Man mische 6 Pfund im Herbst gesammelter, gut getrockneter und zu einem Pulver zerstossener Cyclamenknollen mit 2 Pfund Thierkohle, übergiesse sie mit 15 Maass Alcohol von 36° B. in einer Blase und koche sie nach 24stündiger Digestion dreimal aus unter jedesmaligem Zurückgiessen des überdestillirten Alcohols. Der Pressrückstand werde noch einmal mit 9 Maass Alcohol wie das erstemal behandelt, dann die Auszüge gemischt, filtrirt, bis auf 6 Maass abdestillirt und diese dann in einer Glasflasche der Ruhe überlassen. Nach sechs bis acht Wochen wird die Flüssigkeit filtrirt, und das auf dem Filter Bleibende so lange mit kaltem Alkohol gewaschen, bis derselbe wasserhell abläuft. Das Filtrat und der zum Abwaschen benützte Alcohol wird bis auf 2 Maass abdestillirt und der Rückstand wieder 14 Tage lang der Ruhe überlassen, wodurch noch eine kleine Quantität von Cyclamin gewonnen wird. Sämmtliches so erhaltenes und mit kaltem Alcohol gewaschenes Cyclamin wird mit 6 Unzen Thierkohle gemengt, in 60 Unzen kochendem Alcohol gelöst und heiss filtrirt; das aus dieser Flüssigkeit sich ausscheidende Cyclamin wird am anderen Tage auf einem Filter gesammelt, mit Alcohol gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet.

Martius sagt von seinem Cyclamin: Das so erhaltene Produkt ist blendend weiss, besteht aus unregelmässigen Körnern und ist nicht crystallisirbar. Dasselbe ist in Alcohol sowie in Wasser löslich, die wässerige Lösung zeigt starke Fluorescenz und coagulirt beim Kochen wie Eiweisslösung; in Aether, Chloroform und Glycerin ist es unlöslich. Neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd fällen die Cyclaminlösung weiss, ebenso salpetersaures Silberoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd.

Kocht man Cyclamin mit verdünnten Säuren, so wird ein weisskörniger Niederschlag gebildet, in Lösung befindet sich Traubenzucker, der weisse Niederschlag ist in Aether und Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Alcohol.

---

1) N. Repert. f. Pharm. Bd. VIII. p. 388.

Ausführlicher als die seitherigen Bearbeiter hat A. Klinger[1]) das Cyclamin untersucht. Das ihm zu Gebot stehende Cyclamin war von Professor Th. Martius selbst dargestellt worden. Er beschreibt dieses Cyclamin als blendend weiss, scharf und kratzend schmeckend, nicht crystallinisch, selbst nicht unter dem Mikroskop; löslich in 50—60 Theilen kaltem Wasser, gebe es mit concentrirter Schwefelsäure eine violettrothe Farbe, die durch viel Wasser unter Abscheidung eines flockigen, weissen Körpers wieder verschwinde. In den übrigen Eigenschaften stimmt sein Cyclamin mit den von Martius angegebenen überein.

Bei 110° getrocknet, verliere das Cyclamin 4,92 % Wasser.

Die Elementaranalyse ergab ihm ein Mittel:

$$\begin{aligned} C &= 55{,}40 \\ H &= 7{,}99 \\ O &= 36{,}61 \\ \hline & \ 100{,}00 \end{aligned}$$

und berechnet er aus dieser Zusammensetzung die Formel $C_{20}H_{34}O_{10}$.

Klinger hat das Cyclamin durch verdünnte Schwefelsäure gespalten, auch den dabei sich bildenden Zucker und das Spaltungsproduct quantitativ bestimmt, und 20,07 % Zucker und 65,38 % (64,38 % ist in der betreffenden Abhandlung ein Druckfehler) Spaltungsproduct gefunden, während er aus der Zusammensetzung des Spaltungsproductes 37,33 % Zucker und 62,67 % Spaltungskörper berechnet und dann annimmt, dass die geringe Menge des gefundenen Zuckers davon herrühren möge, dass sich bei der Spaltung ein Zucker gebildet habe, der die Endreaction verzögere und dadurch den Gehalt der Lösung an Traubenzucker herabdrücken müsse. Aus den durch die Rechnung sich ergebenden Zahlen für Spaltungsproduct und Zucker berechnet Klinger die Kohlenstoffmengen und erhält für Spaltungsproduct 38,62 % C., für Zucker 16,62 % C.; die Summe beträgt 55,24 % C., die Berechnung verlangt 55,30 %.

1) Mittheilungen der physik.-medic. Societät zu Erlangen Bd. II. p. 23.

Dem Spaltungskörper gibt **Klinger** den Namen Cyclamiretin. Bei der Analyse dieses Körpers erhielt er im Mittel:

$$C = 61,63$$
$$H = 8,83$$
$$O = 29,54$$
$$100,00$$

woraus er die Formel $C_{14}H_{24}O_5$ berechnet und die Spaltung des Cyclamins durch folgende chemische Gleichung ausdrückt:

$$C_{20}H_{34}O_{10} = C_{14}H_{24}O_5 + C_6H_{12}O_6 + H^2O.$$

Von den Eigenschaften des Cyclamiretins sagt **Klinger**, dass es ein geruch- und geschmackloses, in Wasser und Aether unlösliches, in Alcohol leicht lösliches, amorphes, weisses Pulver sei, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettrother Farbe auflöse. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cyclamiretin gibt **Klinger** einmal an: Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht löse das Cyclamiretin allmälig auf, beim Erwärmen färbe sich die Lösung gelblich; später sagt er: Lässt man auf Cyclamiretin Salpetersäuremonohydrat einwirken, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhafte Reaction das Cyclamiretin löst sich unter reicher Entwicklung von NO^2dämpfen. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cyclamiretin will **Klinger** zwei Säuren erhalten haben, die eine, indem er die concentrirte Salpetersäurelösung mit Wasser versetzt, wobei sich ein in Alcohol und Aether löslicher Körper abschied, der keine deutliche Krystallisation zeigte und sich nach der **Laissaigne**'schen Methode geprüft als stickstoffhaltig erwies; die andere, indem er das mit Wasser versetzte Filtrat zur Trockene verdampfte, wodurch er einen gelb gefärbten Rückstand erhielt, der sich ebenfalls in Alcohol löste und dabei eine gelbliche Lösung gab, aus der sich nach längerem Stehen, nachdem die Masse extractartig geworden war, wenige farblose Krystalle abschieden, von denen die einen Prismen, die anderen rhombische Tafeln gewesen seien. Die Prismen seien Oxalsäure, die rhombischen Tafeln lösen sich in Aether und schmelzen bei 80° zu einer öligen Flüssigkeit. Näher hat **Klinger** diese Säur nicht untersucht.

Im Jahre 1836 hat **Hünefeld**[1]) die Bestandtheile Wurzel von Primula veris einer Untersuchung unterworfen u

1) Journal f. pract. Chemie Bd. VII. p. 57. Bd. XVI. p. 111.

spricht in seiner Abhandlung über diese Arbeit von einem Primelstearopten, einem Primulin und einem Primelkratzstoff. Das Primulastearopten, oder den Primulacamphor, wie ihn Hünefeld nachher nennt, stellt er dar, indem er über frischen Wurzeln von Primula veris Wasser abdestillirt, wobei sich dann aus dem milchigen Destillat nach längerem Stehen weisse Nadeln absetzten, welche einen alliös-fenchelartigen Geruch besassen und durch Eisenoxyduloxydsalze roth gefärbt wurden.

Die auf Stearopten benützten Wurzeln wurden dann mit Brennspiritus heiss extrahirt, das Filtrat concentrirt und stehen gelassen, wobei es sich in eine schmierige, crystallinische Masse verwandelte; letztere wurde nun vollends zur Trockene gebracht, in Alcohol von 90 % aufgenommen, durch Thierkohle entfärbt und in der Kälte über Chlorcalcium allmälig verdampft. Bei der Concentration dieser alcoholischen Lösung schieden sich nun schmutzig-weisse, körnig krystallinische Theilchen ab, die durch einen Zusatz von Aether zu der Lösung noch reichlicher zur Ausscheidung gebracht werden konnten.

Diesen so gewonnenen Körper nennt Hünefeld Primulin, und beschreibt dasselbe als geruch-, geschmack- und farblos, leicht löslich in Wasser und verdünntem Alcohol, wenig in absolutem Alcohol und gar nicht in Aether.

Ausserdem kennt Hünefeld noch den Primelkratzstoff, den er zwar nicht rein dargestellt hat, und von dem er nur sagt, dass er äusserst scharf und kratzend schmeckt, dem Primulin sehr hartnäckig anhänge und nur schwer von demselben zu trennen sei.

Ich habe schon oben bemerkt, dass Saladin das Cyclamin auch in der Wurzel von Primula veris gefunden habe, Hünefeld kritisirt die Arbeit Saladin's nun mit folgenden Worten:

»Wie man sieht, sind diese Eigenschaften, — wie sie Saladin von dem Cyclamin beschreibt, — mit denen des von mir aus der Primulawurzel geschiedenen Stoffes unverträglich, und bleibt mir, der ich meiner Untersuchung alle Aufmerksamkeit gewidmet habe, nur übrig, anzunehmen, dass Saladin das Arthanitin in der Primulawurzel nur obenhin verfolgt habe, wie es auch seine Notiz über den Fenchelgeruch der Primulawurzel anzudeuten scheint, und ich bemerke auf den Grund meiner Versuche, dass Arthanitin oder Cyclamin, dessen Reindarstellung dem Genannten noch nicht ganz gelungen sein dürfte, nicht in

der Primulawurzel ist, sondern dass diese einen eigenthümlichen, indifferenten, krystallisirbaren Stoff enthält, den ich Primulin nenne, ausserdem einen scharfen, kratzenden Bitterstoff, sowie Pflanzenschleim, Gummi und einige andere gewöhnlich und allgemein verbreitete Pflanzenstoffe enthält. Würde auch späterhin nachgewiesen, dass das reine Cyclamin mit dem Primulin identisch wäre, so wäre es doch, der Bezeichnung Primulaceen gegenüber, passender, Primulin zu sagen.«

In den Stengeln und Blättern von Primula veris fand Hünefeld keine Spur von Primulin und Primulakratzstoff.

In Gmelin's Handbuch Bd. VII. p. 786, sagt Gmelin, dass er geneigt sei, diesen von Hünefeld für Primulin beschriebenen Stoff für Mannit zu halten, scheint aber, da er diesen seinen Ausspruch durch Nichts zu rechtfertigen sucht, keine weiteren Versuche mit der Primulawurzel angestellt zu haben und die Identität des Hünefeld'schen Primulins mit Mannit nur aus den von Hünefeld für Primulin gegebenen Eigenschaften zu schliessen.

Aus der hier mitgetheilten Literatur lässt sich ersehen, welch' verschiedene, sich theils widersprechende Angaben sowohl über Cyclamin als auch über Primulin vorliegen, und schien es mir aus diesem Grunde nicht überflüssig, das Cyclamin und Primulin nochmals einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen, deren Resultate ich in Nachstehendem zunächst folgen lasse.

Cyclamin.

I. Darstellung und Eigenschaften.

Das mir zu meiner Untersuchung zu Gebot stehende Cyclamin verdanke ich zum weitaus grössten Theil der Güte des Herrn Professor Dr. A. Hilger, dem ich auch an dieser Stelle, sowohl hiefür, als auch für seine mir während meiner Arbeit erwiesene Theilnahme und Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen, mich gedrungen fühle.

Dieses Cyclamin, chemisch rein, wurde seiner Zeit von Prof. Th. Martius selbst dargestellt; einen anderen kleineren Theil bereitete ich mir selbst aus 3 Pfund trockener Rad. Cyclaminis, die ich von Louis Duvernoy in Stuttgart, aus der Schweiz kommend, bezogen hatte. Die Darstellungsweise de

Cyclamins war folgende: Die gut getrockneten und äusserst scharf schmeckenden Knollen wurden gröblich zerstossen, zweimal mit 65—70 % Alcohol ausgekocht, noch heiss gepresst und das Ausgepresste im Keller der Ruhe überlassen. Der Rückstand von dieser zweimaligen Behandlung schmeckte nur noch wenig bitter und wurde unberücksichtigt gelassen.

Aus den alcoholischen Auszügen hatte sich nach etwa acht Tagen eine ziemliche Menge von gelblich weissem, körnigem Cyclamin abgeschieden, die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und durch Concentration noch weiteres Cyclamin daraus gewonnen.

Das auf diese Weise erhaltene, bräunlich gefärbte Cyclamin wurde nun mit frisch ausgeglühter Thierkohle gemischt, in wenig kochendem Alcohol von 90 % gelöst, einige Zeit digerirt und kochend heiss abfiltrirt. Das Filtrat, welches noch einen schwachen Stich ins Gelbliche besass, schied fast alles Cyclamin in blendend weissen Krystallkörnern ab, welche auf einem Filter gesammelt, mit einer Mischung von Alcohol und Aether gewaschen und bei gelinder Temperatur getrocknet wurden. Beim Trocknen des Cyclamins ist einige Vorsicht anzuwenden und darf die Temperatur 30 35° nicht übersteigen, indem sich sonst die ganze Masse, namentlich wenn sie etwas wasserhaltig ist, kleisterartig zusammenballt, und beim Austrocknen dann eine durchscheinende, spröde, gummiartige Masse bildet.

Die früheren Bearbeiter des Cyclamins beschreiben dasselbe als krystallinisch, während es die späteren, de Luca und Klinger als amorph bezeichnen und Martius sagt, dass es ihm trotz wiederholter Versuche nicht gelungen sei, dasselbe krystallinisch zu erhalten.

Ich machte es mir nun vor Allem zur Aufgabe, das Cyclamin, wenn irgend möglich, krystallinisch zu erhalten, und habe verschiedene und öfters wiederholte Versuche zu diesem Zwecke angestellt. Ich liess dasselbe aus seinen verschiedenen ösungsmitteln sich abscheiden und erhielt dabei auch in einigen illen ganz kleine mikroskopische Krystallnadeln und zwar

1) als ich die Lösung in absolutem Alcohol bei gewöhnlicher emperatur der freiwilligen Verdunstung überliess,

2) als ich die alcoholische Lösung vorsichtig mit Aether bergoss und sich die Flüssigkeiten durch Diffusion mischen ss und

3.) die schönsten und deutlichsten Krystalle, als ich eine gesättigte, kochende alcoholische Lösung erkalten liess.

Aus diesem Verhalten sollte man vermuthen, dass es leicht sei, das Cyclamin krystallinisch zu erhalten und doch war ich, obgleich ich den letzteren Versuch mehreremale anstellte, nur einmal so glücklich, wirkliche Krystalle zu erhalten. Vollständig amorphe Massen bekam ich zwar in den anderen Fällen auch nicht, denn das ausgeschiedene Cyclamin bestand unter dem Mikroskop aus ziemlich grossen runden Kugeln, die aber nicht als Krystalle angesehen werden konnten.

Die Krystalle des Cyclamins sind äusserst feine, mikroskopische Nadeln, die sich warzenförmig, hie und da aber auch strahlenförmig um einen Punkt gruppiren und häufig so dicht neben und über einander stehen, dass sie nur bei sehr genauer Einstellung des Mikroskopes als solche erkannt werden, ausserdem sind diese Krystalle auch ungemein leicht verwitterbar, sie verwittern schon nach wenigen Minuten beim Liegen an der Luft, und sieht man dann unter dem Mikroskop, wenn der Alcohol von dem Object verdunstet ist, keine Krystalle mehr, sondern statt derselben die oben beschriebenen, durchscheinenden Kugeln.

Was die sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Cyclamins anbelangt, sowohl desjenigen, das Martius früher dargestellt hatte, als auch desjenigen, das ich mir selbst bereitete, so wären dieselben, wie folgt, festzustellen.

Das Cyclamin fällt aus heissen alcoholischen Lösungen beim Erkalten als blendend weisses Pulver heraus, welches unter dem Mikroskop aus rundlichen Kugeln besteht, unter günstigen Umständen kann es auch in Körnern erhalten werden, die aus einem Haufwerk von Krystallnadeln bestehen.

Aus wässriger heisser Lösung kann es nicht als Pulver erhalten werden und gesteht eine heisse, concentrirte wässrige Lösung beim Erkalten zu einer Gallerte, welche beim weiteren Eintrocknen bei einer Temperatur von 50—60° dünnflüssiger wi-d und zuletzt zu einer gelblichen, durchscheinenden, spröden Mas eintrocknet, die beim Zerreiben ein vollständig weisses Pulv liefert.

Das Cyclamin ist hygroskopisch und bildet mit wenig Wass befeuchtet, eine kleisterartige Masse, die mit etwas mehr Wass übergossen, sich namentlich beim Erwärmen leicht löst.

In verdünntem Alcohol löst sich Cyclamin sehr leicht und in reichlichster Menge auf.

Absoluter Alcohol löst das Cyclamin bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer, 1 Theil Cyclamin bedarf bei 15° 71 Theile 96% Alcohols zur Lösung.

Ferner ist noch das Cyclamin mehr oder weniger löslich in Methylalcohol, Amylalcohol, Essigäther und Glycerin, unlöslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroleumäther.

Das Cyclamin besitzt keinen Geruch, schmeckt aber äusserst scharf und kratzend, sein Staub erregt heftiges Niesen, eine Eigenschaft, von der Bearbeiter, welche namentlich die physiologischen Eigenschaften des Cyclamins untersuchten, wie Bernard und de Luca [1]), Schroff [2]), Gerlach [3]) nicht sprechen; es wäre jedoch leicht möglich, dass diesen Forschern dieses Verhalten des Cyclamins entgehen musste, weil dieselben ihre Versuche in der Regel mit dem aus den Knollen gepressten Safte oder mit schon in Lösung befindlichem Cyclamin anstellten.

Wird Cyclamin längere Zeit, 4—6 St. lang, auf 105—110° erhitzt, so nimmt es einen schwachen Stich in's Gelbliche an, bei 195—200° färbt es sich braun und schmilzt bei 236°.

Die wässerige Lösung des Cyclamins ist opalisirend, coagulirte aber nicht beim Kochen wie de Luca, Martius und Klinger angeben, beim Schütteln schäumt sie wie Seifenwasser. Eine Drehung des polarisirten Lichtstrahls nach links, welche de Luca beobachtet haben will, konnte ich bei reiner Cyclaminlösung nicht bemerken, auch bräunte sich dasselbe nicht, wenn es längere Zeit den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt wurde.

Durch neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd, durch salpetersaures Silber und schwefelsaures Kupfer, wie Martius angiebt, konnte ich in Cyclaminlösungen keine Fällungen erhalten, durch schwefelsaures Kupfer wird das Cyclamin nur dann gefällt, wenn die Lösung durch Ammoniak oder Kalihydrat alkalisch gemacht wird, und entsteht auch aus diesem Grunde mit Fehling'scher Lösung ein bläulich weisser Niederschlag, Kupfer wird aber dabei nicht reducirt, selbst nicht nach längerem Kochen.

1) N. Repert. f. Pharm. Bd. VI. p. 326. 388.

2) N. Repert. f. Pharm. Bd. VIII. p. 454.

3) Wissenschaftliche Mittheil. d. physik. medic. Societät zu Erlangen. Bd. II. p. 36

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Cyclamin auf und färbt sich dabei dunkelroth, mit viel Wasser verdünnt, verschwindet die Färbung theilweise und es entsteht ein weisslicher Niederschlag von Cyclamiretin. —

II. Elementarzusammensetzung.

Bevor ich zu einer quantitativen Verbrennung des Cyclamins schritt, suchte ich den Wassergehalt desselben zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde crystallisirtes Cyclamin vier Tage lang unter eine Glocke neben concentrirte Schwefelsäure gestellt und dieses Pulver dann bei 100° getrocknet, wodurch es 1,2% Wasser verlor und dann beim weiteren Austrocknen bei 150° noch 1,6% Wasser abgab, im Ganzen also einen Verlust von 2,8% erlitt. Bei einer anderen Bestimmung des Wassergehaltes, bei welcher ich nicht zuvor über Schwefelsäure getrocknetes Cyclamin, sondern lufttrockene Substanz verwandte betrug der Verlust 3,1% Wasser.

Zur Elementaranalyse wurde schneeweisses Cyclamin verwandt, das sich aus heisser alcoholischer Lösung krystallinisch abgeschieden hatte, dasselbe wurde dann bei 90 – 95° getrocknet und die Verbrennung im Platinschiffchen mit vorgelegtem Kupferoxyd und unter Durchleiten eines Stromes Sauerstoffgas ausgeführt.

Die Resultate waren folgende:

0,1264 Sbst.	= 0,2585 CO^2	= 0,0705 C	=	55,77%
	= 0,093 H^2O	= 0,0102 H	=	8,06%
0,2465 Sbst.	= 0,5028 CO^2	= 0,1371 C	=	55,62%
	= 0,1735 H^2O	= 0,0192 H	=	7,78%
0,2325 Sbst.	= 0,4697 CO^2	= 0,1281 C	=	55,09%
	= 0,1621 H^2O	= 0,0180 H	=	7,74%
0,229 Sbst.	= 0,465 CO^2	= 0,177 C	=	55,46%
	= 0,1619 H^2O	= 0,0179 H	=	7,81%
0,2077 Sbst.	= – CO^2	= – C	=	–
	= 0,1447 H^2O	= 0,0161 H	=	7,75%

Die Mittelzahl aus diesen Analysen wäre:

C = 55,49
H = 7,83
O = 36,68

100,00

und liesse sich aus dieser Zusammensetzung die Formel $C_{20}H_{34}O_{10}$ ableiten:

				berechnet		im Mittel gefunden
C 20	=	240	=	55,30	=	55,49
H 34	=	34	=	7,83	=	7,83
O 10	=	160	=	36,87	=	36,68
		434		100,00		100,00

Die von mir für Cyclamin gegebene Formel $C_{20}H_{34}O_{10}$ stimmt mit der von Klinger gegebenen überein.

III. Spaltungen des Cyclamins.

De Luca war der erste, der das Cyclamin als Glycosid erkannt hatte, und nachwies, dass dasselbe bei Einwirkung verschiedener Agentien in einen Spaltungskörper und in Glycose umgesetzt werde. Zunächst versuchte ich, die Agentien festzustellen, welche im Stande seien die Spaltung des Cyclamins zu veranlassen. —

Ueber Schwefelsäure getrocknetes Cyclamin wurde längere Zeit, drei Wochen lang, den Tag über auf eine Temperatur von 90—95° erwärmt, ohne dass nach dieser Zeit Fehling'sche Lösung reducirt worden wäre.

Cyclamin wurde in wässriger Lösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers ebenfalls auf 90—95° erwärmt; nach drei Wochen wurde Fehling'sche Lösung reducirt, noch rascher ging die Spaltung vor sich, wenn die Lösung einigemale zur Trockene verdampft wurde.

Wässerige Cyclaminlösung im zugeschmolzenen Rohr auf 90—95° erhitzt, war nach drei Wochen reichlich zersetzt.

Cyclamin wurde bei 150° zwei Stunden lang erhitzt, um alles Wasser auszutreiben und dann 14 Tage lang im zugeschmolzenen Rohr Tag und Nacht auf 100° erhitzt; nach dieser Zeit wurde Fehling'sche Lösung reducirt. Das Cyclamin war beim Einfüllen in die Röhre noch weiss, färbte sich aber im zugeschmolzenen Rohr bei angegebener Temperatur schon nach wenigen Tagen gelb bis braun.

Cyclamin wurde in wässriger Lösung in einem Glase bei Zutritt der Luft, aber vor Staub etc. möglichst geschützt, den

directen Sonnenstrahlen ausgesetzt; nachdem 14 Tage das Sonnenlicht eingewirkt hatte, reducirte auch diese Lösung Fehling'sche Flüssigkeit.

Eine Lösung von Cyclamin wurde auch bei beschränktem Tageslicht 10 Wochen lang stehen gelassen, nach welcher Zeit sie Fehling'sche Lösung nicht reducirte, während eine andere Lösung, die 10 Wochen lang an einem ziemlich hellen Orte stand, zu welchem hie und da auch directe Sonnenstrahlen gelangen konnten, schwach reducirte; eine andere Lösung, welche an einem ganz finstern Orte stand, reducirte nicht.

Vollständig waren diese Spaltungen nicht, und war überall nur ganz wenig Zucker gebildet worden.

Durch Emulsin wird Cyclaminlösung bei einer Temperatur von 30–35° ziemlich rasch und vollständig gespalten, ebenso auch entgegen der Angabe de Luca's, wenn auch weniger vollständig, durch Bierhefe.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure spaltet sich das Cyclamin ziemlich leicht unter Abscheidung eines voluminösen, weissen Niederschlages, des Cyclamiretin's und unter Bildung von Zucker. —

Um die näheren Eigenschaften des bei der Spaltung des Cyclamins gebildeten Zuckers zu studieren, kochte ich Cyclamin drei Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirte den Niederschlag ab, neutralisirte die Schwefelsäure durch kohlensauren Kalk und dampfte die Flüssigkeit zur Syrupconsistenz ab; ich erhielt auf diese Weise eine gelbliche Flüssigkeit, in der noch eine Menge schwefelsaurer Kalk suspendirt enthalten war; um nun aus dieser Flüssigkeit den Zucker rein zu erhalten, vermischte ich den Syrup mit gereinigter Thierkohle und extrahirte dann warm mit Alcohol; das alcoholische Filtrat war nur wenig gelblich gefärbt. Der Alcohol wurde verdunstet und der zurückbleibende Syrup längere Zeit über Schwefelsäure unter der Luftpumpe sich selbst überlassen. In Krystallen konnte ich diesen Zucker aber nicht erhalten, sondern nur als einen süsslich schmeckenden, gelblich gefärbten Syrup, der Kupferlösung ene gisch reducirte, den polarisirten Lichtstrahl nach rechts dreh und mit Hefe in Berührung gebracht, in kürzester Zeit Kohlei säure entwickelte, sich also als Traubenzucker kennzeichnete.

IV. Spaltungskörper des Cyclamins.

Um den beim Kochen des Cyclamins mit verdünnten Säuren sich abspaltenden Körper näher zu untersuchen, kochte ich Cyclamin drei Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirte ab, wusch den Rückstand so lange mit kochendem Wasser aus, als die ablaufende Flüssigkeit noch sauer reagirte und kochte dann ersteren, um ganz sicher zu sein, dass kein unzersetztes Cyclamin mehr vorhanden sei, nochmals eine halbe Stunde lang mit verdünnter Schwefelsäure, erhielt aber im Filtrat wieder auf's Neue Zuckerreaction.

Um eine vollständige Spaltung zu bewerkstelligen, stellte ich verschiedene Versuche an, wobei ich mit der Concentration der Schwefelsäure und der Dauer des Kochens immer höher und höher stieg, bis ich endlich bei einer Concentration von 1 Theil conc. englischer Schwefelsäure und 7 Theilen Wasser erst nach 28 — 30stündigem Kochen eine vollständige Spaltung bewerkstelligen konnte. Die Spaltung auf diese Art ist aber mit verschiedenen Unannehmlichkeiten verknüpft; denn durch das Verdampfen und Concentriren der Flüssigkeit am oberen Rande der Schale, in welcher das Kochen vorgenommen wurde, wurde stets das Product theilweise zerstört und verkohlt, und war die Ausbeute nicht nur eine äusserst geringe, sondern das Cyclamiretin war auch statt weiss, ganz braun gefärbt, musste demnach mit Thierkohle vorerst wieder entfärbt werden, ein Missstand, der insoferne höchst unangenehm war, als sich das Cyclamiretin durch Alcohol und Aether nur schwer wieder aus der Kohle ausziehen liess. —

Die Spaltung mit verdünnter Salzsäure zeigte sich nach den Versuchen als zweckentsprechender. Schon nach 1 stündigem Kochen mit Salzsäure von 1,09 spec. Gew. war die Spaltung vollständig. Das erhaltene Cyclamiretin war nur wenig gelblich und die Ausbeute eine sehr befriedigende.

Durch die Elementaranalyse, welche von beiden Körpern die gleiche procentische Zusammensetzung an C, H und O ergab, wurde bewiesen, dass dasjenige Cyclamiretin, welches ich durch 1stündiges Kochen des Cyclamins mit Salzsäure erhielt, vollständig identisch war mit demjenigen, das ich erst nach 30stündigem Kochen mit Schwefelsäure erhalten konnte. —

Das Cyclamiretin ist ein weisser, amorpher Körper, den ich trotz wiederholter Versuche nicht krystallinisch erhalten konnte.

Löslich ist das Cyclamiretin in Alcohol, Aether, Amylalcohol und Benzol, unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Aus seiner alcoholischen Lösung wird es durch Wasser gefällt, in der Regel aber nicht als zusammenhängende, flockige Masse, sondern es bleibt meistens in der Flüssigkeit suspendirt, so dass es durch Filtration nicht von derselben getrennt werden kann und sich auch bei längerem Kochen der Flüssigkeit nicht flockig zusammenballt.

Das Cyclamiretin ist geruch- und geschmacklos und schmilzt bei 198°.

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich wie das Cyclamin dunkelroth.

Klinger giebt an, dass das Cyclamiretin in Alcohol löslich sei, nicht aber in Aether, eine Angabe, die vermuthen lässt, dass derselbe noch nicht vollständig zersetztes Cyclamin in Händen hatte, indem es nicht denkbar ist, dass sich das Cyclamin bei der kurzen Dauer der Einwirkung von Schwefelsäure, welche Klinger zur Spaltung verwendete, vollständig gespalten habe, und zu welcher Vermuthung ich noch durch den Umstand genöthigt werde, dass derjenige Körper, den ich nach 3stündigem Kochen mit Schwefelsäure erhalten hatte, und den ich Anfangs auch als Cyclamiretin untersuchte, ebenfalls in Aether unlöslich war, während genügend lange gekochtes Cyclamin ein Spaltungsproduct liefert, das sich sowohl in Alcohol als auch in Aether leicht löst. —

Zur Elementaranalyse reinigte ich den Spaltungskörper, indem ich ihn aus einer concentrirten ätherischen Lösung durch freiwilliges Verdunsten sich abscheiden liess.

Die Verbrennungen gaben folgende Zahlen.

1) Cyclamiretin, das nach dreitägigem Kochen mit Schwefelsäure erhalten worden war:

0,1395 Sbst.	= 0,3928 CO^2	= 0,1071 C	= 76,77%
	= 0,1268 H^2O	= 0,0140 H	= 10,03%
0,1435 Sbst.	= 0,4015 CO^2	= 0,1095 C	= 76,30%
	= 0,1295 H^2O	= 0,0134 H	= 9,34%
0,238 Sbst.	= 0,6655 CO^2	= 0,1815 C	= 76,26%
	= 0,2115 H^2O	= 0,0235 H	= 9,87%

2) Cyclamiretin, das nach einstündigem Kochen mit Salzsäure erhalten worden war:

0,110 Sbst.	= 0,3063	CO^2	= 0,0836	C	=	76,00%
	= 0,095	H^2O	= 0,0109	H	=	9,91%
0,125 Sbst.	= 0,3577	CO^2	= 0,0975	C	=	76,70%
	= 0,112	H^2O	= 0,0124	H	=	9,90%

Die mittlere procentische Zusammensetzung für Cyclamiretin wäre demnach:

C = 76,40
H = 9,81
O = 13,79
100,00

aus welcher sich die empirische Formel $C_{15}H_{22}O_2$ ableiten liesse.

				berechnet		gefunden
C 15	=	180	=	76,92	=	76,40
H 22	=	22	=	9,41	=	9,81
O 2	=	32	=	13,67	=	13,79
		234		100,00		100 00

Aus dieser Formel eine Gleichung für die Spaltung des Cyclamins aufzustellen, war mir nicht möglich und suchte ich durch quantitative Bestimmung des bei der Spaltung entstehen-Zuckers und Spaltungskörpers näheren Aufschluss zu erhalten.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich Cyclamin mit verdünnter Schwefelsäure — 1 Theil Schwefelsäure zu 10 Theilen Wasser — in zugeschmolzenen Röhren 36 Stunden lang auf 100°. (Die leichte Zersetzung durch Salzsäure war mir damals noch nicht bekannt).

Der gebildete Zucker wurde mit Fehling'scher Lösung bestimmt, das Spaltungsproduct auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt und bei 100° getrocknet.

Aus drei Bestimmungen erhielt ich folgende Zahlen:

Spaltungskörper	= 34,96%	Zucker	= 46,18%
„	= 35,00%	„	= 50,32%
„	= 35,58%	„	= 43,92%

Beim Oeffnen der Röhren war ein mehr oder weniger deutcher Geruch nach Caramel bemerkbar; es hatte sich also etwas ucker weiter zersetzt und rührt auch daher wohl die grosse ifferenz in den für Zucker gefundenen Zahlen.

Bei den verschiedenen Spaltungen des Cyclamins wurden

Körper von constanter Zusammensetzung erhalten und auch die bei den quantitativen Bestimmungen des Cyclamiretins gefundenen Zahlen schwanken zwischen engen Grenzen; man darf desshalb wohl versuchen, aus diesen Resultaten die Spaltung in Form einer chemischen Gleichung auszudrücken und müssten sich dann etwa je 3 Mol. Cyclamin in 2 Mol. Cyclamiretin und 4 Mol. Traubenzucker spalten, bei welcher Umsetzung sich die Procentzahlen berechnen würden

für Spaltungskörper = 35,8%
für Zucker = 55,2%.

Meine für den Spaltungskörper erhaltenen Zahlen schwanken zwischen 34,96—35,58%.

Die Annahme jedoch der Umsetzung von 3 Mol. Cyclamin in 2 Mol. Cyclamiretin und 4 Mol. Traubenzucker ist insoferne etwas gewagt, als dabei ein Atomcomplex von 6 C, 12 H, 2 O, nicht berücksichtigt werden könnte; über die Zusammensetzung aber dieses letzteren etwas Näheres zu sagen ist mir absolut unmöglich und ist es mir nie gelungen bei der Spaltung des Cyclamins ausser Cyclamiretin und Zucker noch einen anderen Spaltungskörper zu entdecken. —

Aus den oben mitgetheilten Resultaten sehe ich mich veranlasst, die Richtigkeit der von Klinger gegebenen Gleichung, obgleich derselbe letztere durch beigebrachte Zahlen zu beweisen versuchte, sehr in Frage zu stellen und glaube ich, da Klinger von seinem Cyclamiretin, wie schon oben bemerkt, sagt, dass es in Aether unlöslich sei, und ich gezeigt habe, dass nicht genügend lange mit verdünnten Säuren gekochtes Cyclamin einen in Aether unlöslichen Körper liefert, annehmen zu dürfen, dass der Körper, den Klinger analysirt hat, zufälligerweise eine Mischung von Cyclamin und Cyclamiretin in so glücklichen Verhältnissen war, dass er dann aus den bei der Analyse gefundenen Zahlen eine glatte, einfache und sehr annehmbare Gleichung ableiten konnte.

Klinger nimmt nämlich an, dass sich 1 Mol. Cyclamin in 1 Mol. Cyclamiretin und 1 Mol. Traubenzucker spaltet und giebt hiefür folgende Gleichung:

Atomgewicht für C = 6.
„ „ für O = 8.

$$\underbrace{C_{40}H_{34}O_{20}}_{\text{Cyclamin}} = \underbrace{C_{28}H_{24}O_{10}}_{\text{Cylamiretin}} + \underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Traubenzucker.}} + 2\,HO\ (?)$$

V. Einwirkung von Kalihydrat auf Cyclamiretin.

Verschiedene Versuche, bei welchen ich Kalihydrat auf Cyclamiretin einwirken liess, zeigten mir, dass dasselbe nur äusserst schwer von Kalihydrat angegriffen wird und steigerte ich zuletzt die Einwirkung in der Weise, dass ich 20,0 grms. Cylamiretin mit 100,0 grms. Kalihydrat, in wenig Wasser gelöst, in einer Silberschale zur Trockene eindampfte und die ganze Masse dann 20 Minuten lang unter beständigem Rühren im Schmelzen erhielt.

Die erkaltete Schmelze wurde in Wasser gelöst, wobei in grosser Menge ein gelblich gefärbter Körper (a) zurückblieb, aus dem Filtrat schied sich, nachdem es mit Schwefelsäure übersättigt war, ein voluminöser, amorpher, weisser Körper (b) ab, dieser wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, letztere nach dem Uebersättigen mit kohlensaurem Natron concentrirt, alsdann mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Der beim Lösen der Schmelze in Wasser erhaltene Körper (a) war gelblich gefärbt, amorph, in Alcohol und Aether löslich und nicht krystallisationsfähig, mit concentrirter Schwefelsäure färbte er sich roth und gab sich auch durch seine anderen Eigenschaften als unzersetztes Cyclamiretin zu erkennen; zur Bestätigung wurde, nachdem er durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt worden war, eine Verbrennung von demselben ausgeführt, welche folgendes Resultat gab:

$$0{,}227 \text{ Sbst.} = 0{,}6375\ CO^2 = 0{,}1739\ C = 76{,}60\%$$
$$= 0{,}204\ H^2O = 0{,}0226\ H = 9{,}95\%$$

Dieser Körper (a) war also nur Cyclamiretin, und war trotz des langen Schmelzens der grösste Theil der angewandten Substanz unzersetzt geblieben.

Von dem Körper (b) sagt de Luca, dass er eine eigenthümliche, in Wasser schwer lösliche Säure sei. Ich hoffte nun dieselbe, in der Meinung hinlänglich Material zu besitzen, näher untersuchen zu können, war aber nicht wenig überrascht, als r sehr voluminöse Niederschlag beim Trocknen bei 100⁰ zu ner zwar voluminösen, aber äusserst leichten Masse eintrocknete, .e mir nur soviel Material gab, dass ich nur eine einzige lementaranalyse davon ausführen konnte. Das Resultat dieser nalyse will ich hier folgen lassen, dasselbe gestattet jedoch cht, weitere theoretische Betrachtung daran zu knüpfen. Die

Säure krystallinisch zu erhalten, war mir nicht möglich. Die Analyse ergab:

$$
\begin{aligned}
0{,}0961 \text{ Sbst.} &= 0{,}2070 \; CO^2 = 0{,}0564 \; C = 58{,}68\% \\
&= 0{,}0645 \; H^2O = 0{,}0071 \; H = 7{,}39\% \\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O = 33{,}94\% \\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad 100{,}00
\end{aligned}
$$

Aus dieser Zusammensetzung liesse sich die Formel $C_7H_{10}O_3$ ableiten; diese verlangt:

$$
\begin{aligned}
C &= 59{,}15 \\
H &= 7{,}04 \\
O &= 33{,}80 \\
&\quad 99{,}99
\end{aligned}
$$

Das Filtrat von (b), das mit Schwefelsäure übersättigt, der Destillation unterworfen worden war, lieferte ein schwach sauer reagirendes Destillat; allenfalls übergerissene Schwefelsäure konnte durch Chlorbaryum nicht nachgewiesen werden. Der Geruch des Destillates war unangenehm stechend, an den von Buttersäure oder Capronsäure erinnernd.

Eine Probe des Destillates mit salpetersaurem Silber erwärmt, schied metallisches Silber ab, eine andere Probe erzeugte in Quecksilberchloridlösung einen weissen Niederschlag; es war also Ameisensäure vorhanden; Essigsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Der übrige Theil des Destillates wurde zur Zerstörung der Ameisensäure mit überschüssigem Quecksilberoxyd längere Zeit gekocht, und dann, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, wieder destillirt. Dieses Destillat hatte nun ganz deutlichen Buttersäuregeruch. Eine Probe davon schied nach dem Neutralisiren und Concentriren und nachherigem Uebersättigen mit Salzsäure bei Zusatz von Chlorcalcium an der Oberfläche ölige Buttersäuretröpfchen ab. Der noch übrige Rest des Destillates wurde mit Barythydrat versetzt, überschüssiger Baryt durch Kohlensäure entfernt und die filtrirte Flüssigkeit dann unter der Luftpumpe der Krystallisation überlassen. Es schieden sich einige wenige Krystalle ab, die unter dem Mikroskop ganz d Form des buttersauren Baryts zeigten; das übrige trocknete z einer pulverigen Masse ein, in welcher eine Barytbestimmun ausgeführt wurde,

$0{,}201 \text{ Subst.} = 0{,}1525 \; Ba\,SO^4 = 0{,}0896 \; Ba = 44{,}45\%$ E

Buttersaurer Baryt verlangt 44,04% Ba. —

Da die Einwirkung des wässrigen und schmelzenden Kalihydrats nicht energisch genug war, so hoffte ich, durch alcoholische Kalilauge, weil sich das Cyclamiretin in Alcohol löst, günstigere Resultate zu erzielen; aber auch hier war der Erfolg ungünstig, da sogar nach längerer Einwirkung der alcoholischen Kalilauge das Cyclamiretin unverändert herausfiel.

VI. Einwirkung von Salpetersäure.

Verdünnte Salpetersäure wirkt erst nach langem Kochen auf Cyclamiretin ein, energischer wirkt concentrirte und rauchende schon in der Kälte.

Cyclamiretin wurde mit der fünffachen Menge Salpetersäure von 1,3 sp. G. fünf Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt, nach welcher Zeit sich etwa $^2/_3$ davon gelöst hatte. Die Flüssigkeit wurde viel mit Wasser vermischt, wobei sich ein weisser Körper (a) abschied, das Filtrat davon wurde zur Trockene verdampft, es blieb ein gelblich gefärbter Körper (b) in welchem keine Oxalsäure nachzuweisen war.

Der durch Wasser ausgeschiedene Körper (a) besass folgende Eigenschaften; er war sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem und leicht löslich in Alcohol und Aether; krystallinisch konnte er nicht erhalten werden. Derselbe war stickstoffhaltig, zeigte saure Reaktion, löste sich mit Kalihydrat erwärmt, leicht auf und gab damit eine rothe Lösung, aus welcher er sich durch Salzsäure wieder unverändert abscheiden liess.

Durch Abdampfen der Flüssigkeit, aus welcher der Körper (a) abgeschieden worden war, habe ich noch den oben genannten, gelblich gefärbten Körper (b) erhalten, der mit Ausnahme der Farbe alle Eigenschaften zeigte, welche die durch Wasser abgegeschiedene Säure (a) zeigte, und halte ich diesen Körper nicht wie Klinger für eine besondere Säure, sondern ganz für dieselbe Säure wie (a).

Oxalsäure konnte ich in ganz geringer Menge erst dann achweisen, als ich Cyclamiretin mit sehr viel Salpetersäure von 1,4 p. G. auf dem Wasserbade wiederholt zur Trockene verdampfte.

VII. Einwirkung von Brom.

Cyclamiretin wurde im Wasser vertheilt und nun flüssiges Brom dazugegeben, welches sich alsbald mit demselben vereinigte.

Das entstandene Product besass weisslich gelbe Farbe, war in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in kochendem, leicht in Aether und weniger leicht in Alcohol.

In Krystallen konnte es nicht erhalten werden.

Zur Elementaranalyse liess ich den bromirten Körper zweimal durch freiwilliges Verdunsten seiner ätherischen Lösung sich abscheiden, wodurch er sich dann schwach orangegelb färbte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0, 279 Sbst.	= 0, 447 CO^2	= 0,1219 C	= 43,69%
	= 0,1205 H^2O	= 0,0134 H	= 4,80%
0,2645 Sbst.	= 0,4215 CO^2	= 0, 115 C	= 43,47%
	= 0,1105 H^2O	= 0,0127 H	= 4,65%

Die Brombestimmung gab 14,44% Br, und wäre demnach die procentische Zusammensetzung:

C =	43,58%
H =	4,72%
Br =	14,44%
O =	37,26%
	100,00

was einer empirischen Zusammensetzung von $C_{20}H_{26}Br\,O_{12}$ entsprechen würde.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, wird das Cyclamiretin nur sehr schwer von den verschiedenen Reagentien angegriffen. Die resultirenden Verbindungen treten als amorphe, nicht krystallisirbare Massen auf, können demnach nicht mit Sicherheit als absolut reine chemische Verbindungen betrachtet werden, weshalb es auch vorläufig unmöglich sein wird über die Constitution des Cyclamins bestimmte Anhaltspunkte zu geben. Soviel geht aber aus allen Versuchen hervor, dass dasselbe jedenfalls kein der aromatischen Gruppe angehörendes Glycosid ist und den Benzolkern nicht enthält, denn Producte, wie Brenzkatechin, Resorcin, Protocatechusäure etc., welche ja stets bei Einwirkung von Kalihydrat auf complicirter zusammengesetzte aromatische Körper als Endproducte entstehen, konnten niemals nachgewiesen werden.

Das Cyclamin ist demnach als Glycosid, den Fettkörpern angehörig, zu betrachten.

Schon beim Beginne meiner Arbeit mit Cyclamin fielen mir die ähnlichen Eigenschaften mit dem Saponin auf und glaube ich mich berechtigt hier den Ausspruch zu thun, dass das Cyclamin mit dem Saponin, wenn nicht gerade identisch ist, so doch jedenfalls in sehr naher Beziehung zu ihm steht und will ich durch Anführung der ähnlichen, sowohl physikalischen wie chemischen Eigenschaften beider Körper diesen Satz zu rechtfertigen suchen.

Beide Körper stimmen, was ihre Löslichkeitsverhältnisse in Wasser, Alcohol und Aether anbelangt, überein, die wässerigen Lösungen beider sind opalisirend und schäumen stark beim Schütteln, ferner ist schon längst bekannt, dass Saponin stark zum Niesen reizt, was ich von dem Cyclamin ebenfalls constatirt habe und dann sind auch beide in ihrer lähmenden Einwirkung auf die quergestreiften Muskeln übereinstimmend [1]).

Cyclamin sowohl, wie Saponin zeigt mit concentrirter Schwefelsäure dieselbe rothe Farbe und was die Spaltung durch verdünnte Säuren anbelangt, so soll Saponin nach Rochleder nur äusserst schwer durch verdünnte Schwefelsäure gespalte werden, dasselbe habe ich auch bei dem Cyclamin gezeigt.

Die Elementarzusammensetzung stimmt nach den bis jetzt für Saponin vorliegenden Analysen nicht vollständig überein, doch sind auch die Differenzen nicht sehr gross. Christophson [2]), der verschiedenes Saponin untersuchte, das er sowohl aus Saponaria officinalis, als auch Gypsophila Struthium, aus der Quillajarinde und aus den Samen von Agrostemma Githago sich dargestellt hatte, fand folgende Zahlen:

Saponin nach Christophsohn	Cyclamin. nach Klinger.	Cyclamin. nach Mutschler.
C = 54,4215	C = 55,40	C = 55,49
H = 8,3150	H = 7,99	H = 7,83
O = 37,2635	O = 36,61	O = 36,68
100,0000	100,00	100,00

---

1) Jahresbericht f. Pharm. u. Toxicol v. A. Wiggers u. A. Husemann. ue Folge IX. p. 151. 519. Die Pflanzenstoffe v. A. u. Th. Husemann. 751.

2) Jahresb, f. Pharm. u. Toxicol. v. A. Wiggers. N. Folge Bd. IX. 157.

Diese von Christophsohn gefundenen Zahlen stimmen mit den für Cyclamin gefundenen allerdings nicht vollständig überein, doch immerhin so genügend, dass der Schluss erlaubt sein kann, die Differenz rühre daher, dass Christophsohn nie mit vollständig aschefreiem Material gearbeitet hat und dieser Gehalt an Asche auf das Resultat der Analyse störend einwirkte und dann den Kohlenstoffgehalt zu niedrig, den Wasserstoffgehalt zu hoch finden liess. Dass Christophsohn seine Resultate auf aschefreies Saponin berechnet hat, wird als selbstverständlich kaum zu erwähnen sein.

Christophsohn hat auch den bei der Spaltung des Saponins auftretenden Spaltungskörper quantitativ bestimmt, und dafür im Mittel 35,4% gefunden, meine in dieser Richtung mit Cyclamin ausgeführten Versuche geben Zahlen die zwischen 34,96 und 35,58 schwanken.

Rochleder[1]) gibt dem Spaltungsproduct von Saponin, dem Sapogenin die Formel $C_{14}H_{22}O_2$, ich habe dem Cyclamiretin die Formel $C_{15}H_{22}O_2$ gegeben, doch liesse sich auch aus meinen Analysen die Formel $C_{14}H_{22}O_2$ ableiten, wie wahrscheinlich auch die Rochleder'schen Procentzahlen, die mir aber leider nicht bekannt sind, ebenso gut auch für die Formel $C_{15}H_{22}O_2$ stimmen werden, indem die Differenz in der procentischen Zusammensetzung für diese beide Formeln nicht sehr bedeutend ist, und es immer schwierig ist, bei einem so hohen Kohlenstoffgehalt, wie er diesen Formeln zukommt, bei der Analyse vollständig exact und genau stimmende Zahlen zu erhalten.

$C_{14}H_{22}O_2$ verlangt	$C_{15}H_{22}O_2$ verlangt	Cyclamiretin. gefunden
C = 75,69	C = 77,08	C = 76,40
H = 9,01	H = 9,40	H = 9,81
O = 14,40	O = 13,60	O = 13,79

Aus diesen so ähnlichen Eigenschaften beider Körper auf eine Identität oder nahe Beziehung zu schliessen, halte ich nicht für zu gewagt.

Primulin.

I. Darstellung des Primulins.

Als ich die Wurzel von Primula officinalis einer chemisch Untersuchung unterwarf, war es meine Absicht, festzustellen,

[1] Husemann, Pflanzenstoffe. p. 751.

das von Hünefeld gewonnene Primulin identisch sei mit dem Cyclamin, oder ob dasselbe, wie Gmelin meint, Mannit sei, und ob dann doch nicht neben diesem Körper, falls er sich als Mannit oder das Hünefeld'sche Primulin herausstellen sollte, noch Cyclamin in der Primulawurzel vorkomme.

Ich verarbeitete frische, im April und im Anfange des Mai ausgegrabene Wurzeln, und suchte womöglich nur solche von Primula officinalis zu erhalten, konnte jedoch nicht verhindern, dass mir auch Wurzeln von Primula elatior gebracht wurden. Primula officinalis zog ich aus dem Grunde vor, weil die Wurzel derselben einen viel intensiveren und stärkeren Geruch besitzt als diejenige von Primula elatior.

Die frische Wurzel wurde zerquetscht und mit wenig Wasser so lange der Destillation unterworfen, als das Destillat noch milchig weiss übergieng und starken Geruch besass. Das Destillat wurde an einem kühlen Orte sich selbst überlassen und werde ich später über dessen fernere Bearbeitung sprechen.

Die in dem Destillationsgefässe zurückbleibenden Primulawurzeln wurden zweimal mit verdünntem Alcohol ausgekocht und dann ganz so weiter behandelt, wie ich es bei der Darstellung des Cyclamins beschrieben habe; denn bei dieser Behandlungsweise konnte mir weder das Cyclamin, noch nach seinen von Hünefeld beschriebenen Eigenschaften das Primulin, noch der Mannit entgehen.

Der alcoholische Auszug von schwarzbrauner Farbe hatte nach längerem Stehen in der Kälte Nichts abgeschieden und musste stark concentrirt werden. Die etwa auf den achten Theil verdampfte Flüssigkeit gestand dann nach dem Erkalten zu einer schmierigen, zähen, gallertartigen Masse, in welcher eine Menge sehr feiner, mikroskopischer Krystallnadeln eingebettet lagen. Um die Krystalle rein zu erhalten, dampfte ich die ganze Masse zur Trockene ein, extrahirte das trockene Pulver mit 90 % Alcohol, und filtrirte heiss ab. Im Filtrate mussten dann alle 3 Stoffe enthalten sein, sowohl Cyclamin, als h Primulin, als auch Mannit, vorausgesetzt natürlich, dass e Stoffe vorher in der Primulawurzel enthalten waren. Das kständige in Alcohol unlösliche Pulver war leicht in Wasser ich und zeigte keine weiteren Bestandtheile, weder Mannit h Cyclamin.

Das alcoholische Filtrat, welches eine gelbbraune Farbe

hatte, wurde nun bei ganz gelinder Temperatur verdunstet, und die sich ausscheidenden, dem Cyclamin ganz ähnlich sehenden Krystallkörner von Zeit zu Zeit gesondert beseitigt und stets auf beigemengten Mannit untersucht. Es war nur Cyclamin vorhanden. Die Angaben von Gmelin haben daher keine Berechtigung, dass Mannit in der Primulawurzel sei, vielmehr das Hünefeld'sche Primulin Mannit sei.

II. Eigenschaften des Primulins.

Der nach obiger Methode aus Primulawurzel gewonnene Körper ist identisch mit dem Cyclamin, aus Cyclamen europaeum gewonnen, was nachstehendes Verhalten beweist.

Derselbe bildet ein weisses, krystallinisches Pulver. Die Krystalle zeigten unter dem Mikroskop dieselbe Form und Anordnung, welche das aus der Wurzel von Cyclamen europaeum gewonnene Cyclamin besitzt, nur waren dieselben noch etwas grösser und schöner ausgebildet; an der Luft liegen gelassen, verwitterten sie alsbald. Der Geschmack war scharf und kratzend, das Pulver reizte zum Niesen, die wässerige Lösung schäumte stark beim Schütteln. Mit wenig Wasser ballte sich dieses Cyclamin kleisterartig zusammen, in mehr Wasser war es leicht löslich, schwer in kaltem Alcohol, leichter in kochendem, unlöslich in Aether. Bei 200° färbte es sich bräunlich und schmolz bei 235 – 236°. Mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung gebracht färbte es sich dunkelroth.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,2453 Sbst.	$= 0{,}4985\ CO^2$	$= 0{,}1359$	C = 55,40 %
	$= 0{,}171\ H^2O$	$= 0{,}019$	H = 7,74 %
			O = 36,86 %
			100,00 %.

Meine Mittelzahl für aus Cyclamen europaeum gewonnenes Cyclamin war:

Cyclamen europaeum	Primula veris	$C_{20}H_{34}O_{10}$
C = 55,49	C = 55,40	C = 55,30
H = 7,83	H = 7,74	H = 7,83
O = 36,68	O = 36,86	O = 36,87
100,00	100,00	100,00.

Hünefeld's bange Ahnung, dass später Cyclamin Primulin für identisch nachgewiesen würden, wäre somit

Erfüllung gegangen, seinem Wunsche jedoch, dass man dann lieber dem Cyclamin den Namen Primulin geben möge anstatt umgekehrt, kann ich insoferne nicht ganz beipflichten, als der aus Cyclamen europaeum gewonnene Körper schon viel früher als der aus Primula officinalis gewonnene, untersucht und seine Eigenschaften näher beschrieben worden sind, und auch das Cyclamin sich in der Knolle von Cyclamen europaeum in viel grösserer Menge vorfindet als in der Primulawurzel und seine Darstellung aus der Cyclamenknolle eine viel einfachere und ausgiebigere ist, als die Darstellung aus der Primulawurzel.

Primulacamphor.

I. Darstellung und Eigenschaften des Primulacamphors.

Das bei der Destillation der Primulawurzeln gewonnene Destillat besass einen höchst eigenthümlichen Geruch, so dass ich denselben nicht näher definiren kann, zu gleicher Zeit an Fenchel, Anis, Baldrian und Knoblauch erinnernd; Hünefeld bezeichnet denselben als alliös-fenchelartig.

Der Kolben mit dem milchigen Destillat, auf dessen Boden sich einige Oeltröpfchen angesammelt hatten, wurde an einem kühlen Ort bei Seite gestellt; den andern Tag war das Wasser hell und klar und in der ganzen Flüssigkeit schwammen schöne, glänzende, weissliche Krystallblättchen, welche auf einem Filter gesammelt, aus Aether umkrystallisirt wurden. — Diesen Körper nennt Hünefeld Primulacamphor und will ich diese Bezeichnung, obwohl ich nicht glaube, dass fraglicher Körper zu den Campherarten gehört, vorerst beibehalten, bis ich etwas Näheres über seine Constitution aussagen kann.

Ich habe Primulawurzeln verschiedene Male der Destillation unterworfen; bis jetzt ist es mir aber nur ein einziges Mal gelungen, diesen Camphor aus dem Destillat in Krystallblättern zur Ausscheidung zu bringen und erhielt ich bei meinen spä-[illegible]en Destillationen nur ölige Tropfen, die sich, schwerer als [illegible]asser, zu Boden setzten und die dann äusserst schwer fest [illegible]d kaum krystallinisch zu erhalten waren, dieselben waren [illegible]nn auch nicht vollständig farblos, sondern immer etwas gelb-[illegible]h gefärbt, stimmten aber sonst in ihren physikalischen und [illegible]emischen Eigenschaften ganz mit dem festen Camphor überein.

*

Die Ausbeute an diesem Camphor ist ungemein gering und erhält man aus 4 Pfund frischen Wurzeln nur wenig mehr als $^1/_2$ Grmm. Camphor.

Der Primulacamphor krystallisirt in glänzend weissen Blättchen, in der Regel in sechsseitigen Tafeln, die dem rhombischen Systeme angehören. Er löst sich in geringer Menge in Wasser, leicht in Alcohol und Aether.

Sein Geruch ist fenchel- oder anisartig.

Sein Geschmack ist etwas brennend, dann süsslich fenchelartig.

Er schmilzt bei 49° und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, bei höherer Temperatur, über 200°, ist er unzersetzt destillirbar, geht aber auch, wie seine Gewinnung beweist, schon mit den Wasserdämpfen über.

In wässeriger Lösung mit Eisenchlorid versetzt, färbt sich das Wasser tief violett bis violettblau.

II. Elementarzusammensetzung.

Zur Elementaranalyse wurde vollständig weisses, zweimal umkrystallisirtes und dann über Schwefelsäure getrocknetes Material verwendet. Die Resultate waren:

$$0{,}1475 \text{ Sbst.} = 0{,}3255\ CO^2 = 0{,}0888\ C = 60{,}20\,\%$$
$$0{,}0715\ H^2O = 0{,}0079\ H = 5{,}35\,\%$$
$$0{,}0785 \text{ Sbst.} = 0{,}173\ CO^2 = 0{,}0472\ C = 60{,}13\,\%$$
$$= 0{,}037\ H^2O = 0{,}0041\ H = 5{,}22\,\%$$

Die dritte Analyse wurde mit zuvor bei 50° geschmolzenem Camphor ausgeführt:

$$0{,}0805 \text{ Sbst.} = 0{,}1755\ CO^2 = 0{,}04786\ C = 59{,}45\,\%$$
$$= 0{,}0395\ H^2O = 0{,}0043\ H = 5{,}34\,\%$$

Das Mittel davon wäre:

$$C = 59{,}93$$
$$H = 5{,}30$$
$$O = 34{,}77$$
$$100{,}00$$

was der Formel $C_{22}H_{24}O_{10}$ entspricht.

III. Einwirkung von Reagentien.

Zur weiteren Charakteristik dieser Verbindung wurden no nachstehende Versuche angestellt:

Der Camphor wurde mit doppeltschwefligsaurem Kali in concentrirter heisser Lösung geschüttelt, ohne dass sich dabei eine krystallisirbare Verbindung bildete, das Oel lag unzersetzt auf dem Boden des Gefässes.

Die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid lieferte deutlichen Geruch nach Carbolsäure, ohne dass jedoch eine Isolirung derselben möglich war.

Der Camphor wurde in einer Retorte mit einem Gemenge von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt. Die Retorte war luftdicht mit einer Vorlage verbunden und aus dieser führte ein Glasrohr die nicht verdichteten Dämpfe über Barytwasser hin. Bei dieser Oxydation trat neben Salicylsäure noch Kohlensäure auf.

Der Camphor in verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme gelöst, schied beim Erkalten Krystallnadeln ab, welche bei 132° schmolzen und mit Eisenchlorid eine röthliche Färbung gaben; ein Verhalten, das für Nitrosalicylsäure sprechen würde.

Mit Kalihydrat zersetzte sich der Camphor sehr leicht und vollständig, schon nach $^1/_4$ stündigem Kochen. Die alkalische Lösung, mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt, schied eine Menge kleiner, weisser Krystallnadeln ab, die leicht löslich waren in Alcohol und Aether, sehr schwer in kaltem, leicht aber in kochendem Wasser.

Diese Krystalle schmolzen bei 155°.

Mit Eisenchlorid gaben sie eine violettblaue Färbung und liegt nach diesem Verhalten jedenfalls Salicylsäure vor.

Das Filtrat von der Salicylsäure wurde der Destillation unterworfen; das Destillat reagirte zwar schwach sauer, mit Sicherheit konnte aber keine bestimmte Säure nachgewiesen werden.

Bei einer weiteren Behandlung des Camphors mit Kalihydrat, wurde das nach dem Uebersättigen mit Säure erhaltene Filtrat, um die Salicylsäure möglichst daraus abzuscheiden, bei niederer Temperatur stehen gelassen und konnte dann in demselben noch eine andere Verbindung nachgewiesen werden, welche mit Eisenchlorid eine prachtvolle, tief dunkelblaue Farbe gab. Der Schmelzpunkt dieser allerdings noch nicht absolut reinen Verbindung liegt zwischen 105—106°.

Trennungsversuche des sich mit Eisenchlorid blau färbenden Körpers von der vorhandenen Salicylsäure waren bis jetzt vergebens, sowie ich überhaupt wegen Mangel an Material meine

Versuche über den Primulacamphor vorläufig als abgeschlossen betrachten muss. Sobald mir wieder neues Material zur Verfügung steht, werde ich die weiteren Versuche, welche wohl die Constitution dieses interessanten Körpers aufklären sollen, zum Abschlusse bringen.

Die Gesammtresultate meiner Arbeit lassen sich schliesslich in nachstehenden Sätzen zusammenfassen:

1) Das Cyclamin ist ein krystallisirbares Glycosid, das sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glycose und Cyclamiretin spaltet.

2) Das Cyclamin ist identisch mit dem in der Primulawurzel vorkommenden Glycoside (Primulin) und scheint überhaupt in der Familie der Primulaceen allgemein verbreitet zu sein.

3) Das Cyclamin ist wahrscheinlich identisch mit dem Saponin.

4) Die Spaltung des Cyclamins in Glycose und Cyclamiretin gelingt nicht blos durch verdünnte Säuren, sondern auch durch längeres Erhitzen mit Wasser; beim Erwärmen des trocknen Körpers in zugeschmolzenen Röhren; sowie bei Einwirkung des Sonnenlichtes auf wässerige Lösung; ebenso wirken Hefe und Emulsin.

5) Bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Cyclamin bildet sich Ameisensäure und Buttersäure. Die Einwirkung von Salpetersäure liefert neben nitrirten Producten zuletzt Oxalsäure.

6) Mannit ist kein Bestandtheil der Primulawurzel.

7) Der Primulacamphor ist ein Bestandtheil der Primulawurzel. Derselbe besitzt die empirische Formel: $C_{22}H_{24}O_{10}$ und gibt bei der Einwirkung von Kalihydrat Salicylsäure.



Sitzungsberichte

der

physikalisch-medicinischen Societät

zu

ERLANGEN.

9. Heft.
November 1876 bis August 1877.

Erlangen 1877.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.



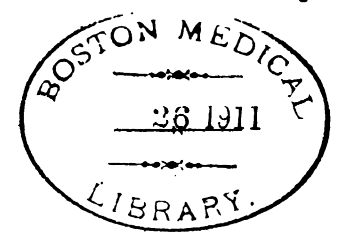
Sitzungsberichte

der

physikalisch-medicinischen Societät

zu

ERLANGEN.



9. Heft.

November 1876 bis August 1877.

Erlangen 1877.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Inhaltsverzeichniss.

Geschäftliche Mittheilungen.

Die physikalisch-medicinische Societät hielt vom 1. November 1876 bis 1. August 1877 acht ordentliche Sitzungen ab, deren wissenschaftliches Material in diesem Hefte vorgelegt wird.

Am 28. Mai 1877 fand zur Begehung des Stiftungsfestes und des Vorstandswechsels eine öffentliche Sitzung statt, in welcher der neu eintretende erste Vorsitzende, Herr Prof. Rosenthal, über den Sehpurpur vortrug.

Stand der Mitglieder:

Die Gesellschaft zählt zur Zeit (August 1877) 50 ordentliche Mitglieder, nämlich die Herren:

Besold Ed., Buchhändler.
Böttiger August, Apotheker.
Brock Julius Dr., Assistent.
Dorsch Gustav Dr., Bezirksarzt.
Filehne Wilhelm Dr., Professor.
Fleischer Richard Dr., Privatdocent.
Gansser Fr. Wilh., Fabrikdirector.
Gerichten Eduard v. Dr., Privatdocent.
Gerlach Joseph Dr., Professor.
Gerlach Leo Dr., Privatdocent.

Gordan Paul Dr., Professor.
Gorup-Besanez Freih. v. Eugen Dr., Professor.
Hagen Friedr. Wilh. Dr., Hofrath.
Heineke Walter Dr., Professor.
Herzog Wilhelm Dr., Assistenzarzt.
Hetzel Wilhelm Dr., pract. Arzt.
Hilger Albert Dr., Professor.
Jhering Hermann v. Dr., Privatdocent.
Karrer Ferdinand Dr., Assistenzarzt.
Kellermann Christoph Dr., Assistent.
Kisselbach, Wilh. Dr., Assistenzarzt.
Königshöfer Oscar Dr., Assistenzarzt.
Krempelhuber August v., Apotheker.
Krische Theod., Buchhändler.
Leube Wilh. Olivier Dr., Professor.
Lommel Eugen Dr., Professor.
Löwenich Carl v., Fabrikbesitzer.
Maurer August Dr., prakt. Arzt.
Michel Julius Dr., Professor.
Molter August Dr., Assistenzarzt.
Müller Paul, Kaufmann.
Nöther Max Dr., Professor.
Paschwitz Carl v., Bezirksarzt a. D.
Penzoldt Franz Dr., Privatdocent.
Pfaff Friedrich Dr., Professor.
Reess Max Dr., Professor.
Rosenhauer Wilhelm Dr. Professor.
Rosenthal Isidor Dr., Professor.
Schwarz Wilh., Fabrikbesitzer.
Selenka Emil Dr., Professor.
Staub Emil, Fabrikdirector.
Steiner Isidor Dr. Privatdocent.
Stiller Leopold, Apotheker.
Trott Fr. Wilh. Dr., Professor.
Trötsch Joh., Papierfabrikant.
Ullrich Heinrich Dr., Assistenzarzt.
Weinmann Carl, Privatier.
Wintrich Anton Dr., Professor.
Zenker F. Alb. Dr., Professor.
Zweifel Paul Dr., Professor.

Neu beigetreten sind seit der Veröffentlichung des letzten Mitgliederverzeichnisses die Herren:

Brock, Fleischer, Herzog, v. Jhering, Kellermann, Kisselbach, v. Krempelhuber, Molter, Pfaff, Steiner.

Gestorben sind die Herren: Gläser und Dr. Jüdell.

Durch Wegzug verlor die Gesellschaft die Herren: Dr. Möller und Dr. Moser.

Durch Austritt den Herrn Reif.

Der bis zum Mai 1879 gewählte Vorstand besteht aus den Herren:

Prof. Dr. Rosenthal, I. Director.
„ „ Reess, II. Director.
„ „ Hilger, I. Secretär.
„ „ Filehne, II. Secretär.
Apotheker Böttiger, Cassier.

Zusendungen für die Gesellschaft wolle man an den I. Secretär richten, welcher, sofern nicht **besondere** Empfangsanzeige **verlangt** wird, für eingegangene Schriften **nur** in dem folgenden Verzeichnisse dankt.

Verzeichniss der für die Gesellschaft vom 1. August 1876 bis 1. August 1877 eingegangenen Druckschriften.

Adelaide, Herr R. Schomburgk, Director d. botan. Gartens:
Schomburgk, Report on the progress of the botanical Garden 1876.

Augsburg, Naturhistorischer Verein:
Jahresberichte 21—24. 1871—1877.
Wochenschrift für Thierheilkunde und Viehzucht. 20. Jahrg. (1876) 2te Hälfte, 21. Jahrg. (1877) 1te Hälfte.

Aussig, Naturwissenschaftl. Verein:
Mittheilungen 1877.

Bamberg, Naturforschende Gesellschaft:
Elfter Bericht, 1876.

Basel, Naturforschende Gesellschaft:

Berlin, Botanischer Verein der Provinz Brandenburg:

" Deutsche chemische Gesellschaft:
Berichte 1876 Schluss, 1877 Heft 1—13.

" Gesellschaft naturforschender Freunde:

" Medicinische Gesellschaft:
Verhandlungen Bd. VII. 1876.

" Polytechnische Gesellschaft:
Verhandlungen, April — Decb. 1876.

Bonn, Naturhistorischer Verein der preuss. Rheinlande und Westphalens:
Verhandlungen Jahrg. 32. II. 33. I.

Bordeaux, Société des Sciences physiques et naturelles:
II. Liv. t. I. 1—3.

" Société Linnéenne:
Actes I. t. XXXI. (IV. Sér. t. I.) 1—3 livr.

Boston, American Academy of arts and sciences:

Bremen, Naturwissenschaftlicher Verein:
Abhandlungen V. 2.
Dr. Ulrich:
Jahresb. XIX. & XX. d. heilgymn. Inst.
Brünn, Naturforschender Verein:
Verhandlungen, XIV. 1876.
Bruxelles, Académie royale des Sciences:

„ Société entomologique de Belgique:

„ Académie royale de Médecine:
Bulletin III. sér. t VI—XI. 1871—1877.
„ Société royale de Botanique:
Bulletin t. XIV. 1875.
Buenos-Aires, Museo publico:

Burmeister, H. Dr.:
Description physique de la Republique Argentine. Paris 1876. I. II.
Chemnitz, Naturwissenschaftliche Gesellschaft:

Cherbourg, Société nationale des sciences naturelles:
Compte rendu de la séance extraord. du 30. Dec. 1876.
Christiania, Königl. Universität:
Programme für 1876.
Norges off. Statistik 1875 C. Nr. 5. u. 6.
Danzig, Naturforschende Gesellschaft:
Schriften N. F. IV. 1.
Dorpat, Naturforschende Gesellschaft:
Sitzungsb. IV. 2.
Archiv f. Naturkunde I. Serie. VII VIII. 1. 2. II. Serie VII. 3.
Dresden, K. Leop. Carol. Akademie:
Leopoldina Juni 1867—1877.
„ Gesellschaft für Natur- und Heilkunde:
Jahresbericht 1875/1876.
Emden, Naturforschende Gesellschaft:
Jahresb. 61.
Frankfurt a/M. Aerztlicher Verein:
Jahresb. XIX. 1875. Statist. Mitth. 1875.
Physikalischer Verein:
Jahresb. 1874—1876.
Senckenbergische Gesellschaft:

Freiburg i/B., Naturforschende Gesellschaft:

Fulda, Verein für Naturkunde:

St. Gallen, Naturwissenschaftliche Gesellschaft:
Bericht 1874/75.

Giessen, Oberhessische Gesellschaft für Natur- und Heilkunde:
Mittheilungen. VIII. Jahrg.

Graz, Naturwissensch. Verein für Steiermark:
Mitth. 1876.

" Verein der Aerzte in Steiermark:
Mittheilungen 1876.

Greifswald, Naturw. Verein für Neuvorpommern und Rügen:
15. Bericht 1876.

Haarlem, Société Hollandaise des Sciences:
Notice historique 1. Janv. 1876.
Archives Néerlandaises XI. 2 3.

" Museum Teyler:

Halle, Naturforschende Gesellschaft:
Sitzungsberichte 1875.

" Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften 1876.

Hamburg, Naturwissenschaftlicher Verein:
Abhandlungen, VI. 2. 3
Uebersicht, 1873/74.

" Verein für naturwissensch. Unterhaltung:
Verhandlungen, I. II. 1874, 75.

Hannover, Naturhistorische Gesellschaft:

Heidelberg, Naturhistorisch-medicinischer Verein:
Verhandlungen N. F. I. 4.

Helsingfors, Sällskap pro fauna et flora fennica:
Meddelanden, första häftet.

" Finska Vetenskaps Societet:
Öfversigt XVII. 1874—75.
Acta X., 1875.
Bidrag til kännedom af Finlands Natur och Folk 24.
Obsérvations météorol. 1873.

Innsbruck, Naturwissenschaftlich-medicinischer Verein:
Berichte 1875. 2.

Karlsruhe, Naturwissensch. Verein:
Verhandlungen 7. Heft 1876.

Kiel, Naturw. Verein für Schleswig-Holstein:
Schriften I. 3. II. 1.
Mitth. d. Vereins nördl. d. Elbe. 1—4. 8.

Kopenhagen, Königliche Gesellschaft der Wissenschaften:
Oversigt 1875, 2. 3. 1876. 1. 1877. 1.
Tyge Brahes Meteorol. Dagbog.

Königsberg, Physikalisch-ökonomische Gesellschaft:

Landshut, Botanischer Verein:
Berichte 1—5.

Lausanne, Société Vaudoise d. sciences naturelles:
Bulletin Nr. 77.

Leipzig, K. Sächsische Gesellschaft der Wissenschaften:

„ Fürstlich Jablonowski'sche Gesellschaft:

Naturforschende Gesellschaft:
Sitzungsberichte 1874—1876.
Deutsche Vierteljahrsschrift für Zahnheilkunde:
16. Jahrg. 3. 4. — 17. Jahrg. 1.

Liège, Société royale des Sciences:

London, Royal Society:
Proceedings 164—174.
„ Nature Nr. 353—404.

Lüneburg, Naturwissenschaftlicher Verein:

Madrid, Revista de Antropologiá:

Magdeburg, Naturwissensch. Verein:
Abhandlungen H. 7.
Jahresbericht VI.

Marburg, Gesellsch. z. Beförd. d. gesammt. Naturwissenschaften:

Melbourne, Müller F., Baron von:
Select plants for industrial culture and naturalisation 1876.

Milano, Società Italiana di Scienze naturali:
XVIII. 3. 4.

Moskau, Société imp. des Naturalistes:
Bulletin 1876. 2. 3. 4.

Neuchâtel, Société des sciences naturelles:
Bulletin X. 3.

New-Cambridge, (Massachussets) Museum of comparative Zoology:
Annual report 1876.
Bulletin vol. III. 11 — 16.
Memoirs vol. III. 9.

Normal, (Ill.), Illinois Museum of Natural history:
Bulletin Nr. 1. 1876.

Nürnberg,	Germanisches Museum:
	Anzeiger für Kunde d. deutschen Vorz. 1876.
Odessa,	Neurussische Naturforschergesellschaft:
	Berichte Bd. IV. 1. 2.
	Sitzgsprotoc. 1874—76.
Palermo,	Gazzetta chimica Italiana:
	Vol. VI. 5—8. und Reg., Vol. VII. 1—6.
Paris,	Société Linnéenne:
	Bulletin Nr. 9—12.
	Dr. A. Amussat fils:
	Mém. s. l. Galvanocaustique 1876.
Petersburg,	Kaiserl. botan. Garten:
	Abhandlungen IV. 1. 2. Suppl. z. III.
„	Naturforscher-Gesellschaft:
	Abhandlungen Bd. VII.
Pisa,	Nuovo Giornale botanico Italiano:
	Vol. VIII. 1—4. IX. 1—3.
Prag,	K. böhmische Gesellschaft der Wissenschaften:
Regensburg,	Zoologisch-mineralogischer Verein:
	Corresp.-Bl. 1875.
Riga,	Naturforscher-Verein:
Rom,	R. Accademia dei Lincei:
	Atti, Ser. III. Transunti Vol. I. fasc. 1—6.
Stockholm,	K. Akademie der Wissenschaften:
	Handlingar XI.
	Bihang III. 1.
	Oefversigt Jahrg. 32.
Stuttgart,	Verein für vaterländ. Naturkunde:
Toulouse,	Académie des Sciences, Inscriptions et Belles-Lettres:
	Mémoires, T. VII. Ser. 7. 1875.
Triest,	Società Adriatica di Scienze naturali:
	Bolletino Vol. III. Nr. 1.
Utrecht,	Provinciaal Genootschap van Kunsten en Wetenschappen:
Valencia,	Instituto medico:
Washington,	Marine-Hospital Service:
„	Surgeon general's office:

Wien, K. Akademie der Wissenschaften:
Sitzb. Math. Naturw. Classe:
1876. II. Abth. 1—3. III. Abth. 8—10.
1875. II. Abth. 6—10 III. Abth. 3.—10.

" K. k. geologische Reichsanstalt:
Jahrbücher 1876. 1—4. 1877. 1.
Verhandlungen 1876. 1877.

" K. k. zoologisch-botanische Gesellschaft:
Bericht über die Festversammlung am 8. April 1876.
Verhandlungen Band XXVI.

" Leseverein der deutschen Studenten:
5. Jahresbericht.
Oesterr. Vierteljahrsschrift für wissenschaftliche Veterinärkunde:
1876. 3. 4. 1877. 1. 2.

Würzburg, Physikalisch-medicinische Gesellschaft:
Verhandlungen, N. F. IX. 3. 4. X. 1—4. XI. 1. 2.

Zwickau, Verein für Naturkunde:
Jahresbericht 1875.

Zürich, Naturforschende Gesellschaft:
Vierteljahrsschrift 19. 20. Jahrg.

Sitzungsberichte.

(Sämmtliche Berichte genau nach den Manuscripten der Vortragenden.)



Ueber die Intensität des Fluorescenzlichts.

Von

E. Lommel.

(Vorgetragen am 13. November 1876.)

Um die Vorzüge und Nachtheile der Methoden, welche zur Ermittelung der Zusammensetzung des Fluorescenzlichts angewendet werden, zu beurtheilen und die erhaltenen Resultate richtig zu deuten, ist es unerlässlich, auf gewisse Umstände Rücksicht zu nehmen, welche nicht nur die absolute Intensität des Fluorescenzlichts, sondern auch die relative Intensität seiner Bestandtheile und demnach seine Farbenmischung je nach der gewählten Versuchsanordnung in verschiedener Weise beeinflussen. Da nämlich das Fluorescenzlicht nicht blos von der Oberfläche, sondern auch aus dem Innern der fluorescirenden Substanz kommt, so ist die absorbirende Wirkung der letzteren, ihre Concentration, die Tiefe der strahlenden Schicht, die Entfernung, aus welcher beobachtet wird, und Anderes mehr, zu berücksichtigen. Einige der Gesichtspunkte, welche dabei in Betracht kommen, habe ich in meiner vorigen Arbeit über Fluorescenz [1]) bereits angedeutet. Der Zweck der gegenwärtigen Untersuchung ist, unter Zugrundelegung eines aus der Erfahrung abstrahirten Fundamentalgesetzes diese Einflüsse mit Hilfe des Calculs genauer zu bestimmen.

1. Als Ausgangspunkt dient das folgende einfache Grundgesetz:

Die Menge des Fluorescenzlichts, welches ein Volumenelement einer fluorescirenden Substanz ausstrahlt, ist der von ihm absorbirten Menge des erregenden Lichtes proportional.

1) Sitzungsberichte der Erlanger Societät vom 17. Juli 1876. Pogg. Ann. Bd. CLIX.

Ein dünnes Bündel paralleler homogener Lichtstrahlen, dessen Lichtstärke für die Einheit des Querschnitts gleich 1 sei, treffe senkrecht auf die Oberfläche einer fluorescirenden Substanz; bezeichnet k den Exstinctionscoefficienten der letzteren für die betreffende Strahlengattung, so ist e^{-kr} die Lichtstärke, mit welcher das Lichtbündel in der Tiefe r anlangt. Bedeutet ferner ω den Querschnitt des dünnen Strahlenbündels, so ist die von dem Volumenelement ωdr absorbirte Lichtmenge

$$ke^{-kr}\,\omega\,dr,$$

von welcher ein Bruchtheil α zur Erregung von Fluorescenzlicht, der Rest zu anderen Wirkungen (Erwärmung, innere Arbeit) verwendet wird. Bezeichnet man daher die von dem Volumenelement nach allen Richtungen ausstrahlende Menge Fluorescenzlicht mit df, so ist die Gleichung

$$df = \omega\alpha k e^{-kr} dr$$

der mathematische Ausdruck des obigen Elementargesetzes.

Der Exstinctionscoefficient k ist einerseits von der Wellenlänge λ des erregenden Lichts, andrerseits von der Concentration der fluorescirenden Substanz abhängig, und wächst mit der letzteren. Der stets echt gebrochene Factor α dagegen hängt nur von der Concentration ab. Wir haben Grund zu der Annahme, dass der Factor α mit wachsender Concentration fortwährend abnimmt [1]).

2. Der Ausdruck df entspricht der gesammten Energie des von dem Volumenelement ausgestrahlten zusammengesetzten Fluorescenzlichts; wollen wir auf einen einzigen homogenen Bestandtheil desselben von der Wellenlänge λ' unser Augenmerk richten,

1) Theoretisch kann man sich von diesem Verhalten des Factors α in folgender Weise Rechenschaft geben. Als Ursache der Fluorescenz ist ein Schwingungsvorgang zu betrachten, der sich innerhalb eines jeden Moleküls unter der Einwirkung intramolecularer Kräfte vollzieht. Ausserdem finden aber noch Bewegungen der Moleküle selbst statt, welche unter der Herrschaft der intermolecularen Kräfte stehen und den Wärmezustand des Körpers bedingen. Die Energie des von einem Volumenelement absorbirten Lichts vertheilt sich zwischen diesen beiden Bewegungen. Je geringer nun bei wachsender Concentration der gegenseitige Abstand der Moleküle wird, desto grösser wird der Einfluss der intermolecularen Kräfte und desto grösser demnach der Bruchtheil des absorbirten Lichts, der für die letztere Bewegung verbraucht wird.

so haben wir noch einen Factor a hinzuzufügen, welcher ausdrückt, ein wie grosser Bruchtheil der Gesammtmenge des Fluorescenzlichts dieser Wellenlänge angehört. Alsdann bezeichnet

$$df' = \omega a \alpha k e^{-kr} dr$$

den der Wellenlänge λ' entsprechenden homogenen Bestandtheil des Fluorescenzlichts. Es ist ersichtlich, dass die Summe sämmtlicher Werthe von a, welche den verschiedenen Werthen von λ' zugehören, der Einheit gleich sein muss. Der Factor a ist von der Concentration unabhängig zu denken; als Function von λ' betrachtet, gibt er die Intensitätsverhältnisse an, mit welchen die einzelnen homogenen Farben in dem von einem jedem Volumenelemente ausgestrahlten Fluorescenzlicht vertreten sind, er repräsentirt sonach das von anderweitigen Einflüssen noch nicht modificirte, also sozusagen das moleculare oder typische Fluorescenzspectrum.

3. Durch das von dem Volumenelemente ωdr ausstrahlende Fluorescenzlicht werde nun ein Flächenelement ω' beleuchtet, das ausserhalb der fluorescirenden Substanz im Abstande r_0 von ihrer Oberfläche auf dem Wege der einfallenden Strahlen selbst und senkrecht zu ihnen liegt; denkt man sich das Flächenstückchen ω' hinlänglich klein, so wird es von sämmtlichen von dem betrachteteten Volumenelemente aus zu ihm gelangenden Strahlen senkrecht getroffen, und die Lichtmenge von der Wellenlänge λ', welche es empfängt, würde

$$\omega\omega' a \alpha k \frac{e^{-kr}}{(r_0 + r)^2} dr$$

sein, falls das Fluorescenzlicht in der fluorescirenden Substanz keine Absorption erlitte; findet aber letztere statt, und ist k' der entsprechende Exstinctionscoefficient, so hat man vorstehenden Ausdruck noch mit $e^{-k'r}$ zu multipliciren, worin k' von k nur dadurch abweicht, dass λ' an die Stelle von λ tritt. Die Lichtmenge, welche das Volumenelement ωdr nach dem Flächenele-ɔnt ω' sendet, ist demnach

$$dF = \omega\omega' a \alpha k \,.\, \frac{e^{-(k+k')r}}{(r_0 + r)^2} dr,$$

ıd die Beleuchtung, welche ω' von sämmtlichen fluorescirenden ɔlumentheilchen empfängt, ist

$$F = \omega\omega' a \alpha k \int_0^R \frac{e^{-(k+k')r}}{(r_0 + r)^2} dr,$$

wenn R die Tiefe der fluorescirenden Schicht bezeichnet. Denken wir uns unter ω' ein Theilchen des Spectroskopspaltes oder der Pupille, so stellt dieser Ausdruck die Intensität des Fluorescenzlichtes von der Wellenlänge λ' vor, mit welcher dasselbe zu unserer Wahrnehmung gelangt.

Das im fluorescirenden Körper absorbirte Fluorescenzlicht muss seinerseits ebenfalls wieder Fluorescenz erregen. Die Thatsache aber, dass ein auf die Oberfläche einer fluorescirenden Substanz geworfener Schatten völlig dunkel und scharfbegrenzt erscheint, ferner die Deutlichkeit der Fraunhofer'schen Linien im fluorescirenden Spectrum liefert den Beweis, dass diese indirecte Erregung im Vergleiche mit der in obiger Formel ausgedrückten directen Erregung verschwindend klein ist und daher ausser Acht gelassen werden kann.

4. Ohne vorläufig auf die Berechnung des vorliegenden transscendenten Integrals einzugehen, was einer ausführlicheren Publication vorbehalten bleiben mag, können wir hinsichtlich desselben sofort Folgendes erkennen. Der stets positive Werth des Integrals nimmt ab mit wachsendem k, und nähert sich, indem k unendlich gross wird, asymptotisch der Null. Der Werth des Productes

$$k \int_0^R \frac{e^{-(k+k')r}}{(r_0 + r)^2} dr$$

dagegen nimmt mit wachsendem k von Null an fortwährend zu, jedoch weniger rasch als k selbst, und nähert sich bei unendlich wachsendem k einem endlichen Grenzwerth. Aus diesem Verhalten entnehmen wir den folgenden aus der Erfahrung schon länger bekannten Satz:

Im fluorescirenden Spectrum entspricht jedem Maximum der Absorption ein Maximum der Fluorescenz. Die Intensitätsunterschiede der Fluorescenzmaxima sind jedoch weniger schroff als die der Absorptionsmaxima d. h. die schwächeren Maxima treten im fluorescirenden Spectrum verhältnissmässig stärker hervor als im Absorptionsspectrum.

Daraus erklärt es sich, dass das Dasein schwacher Absorptionsmaxima im fluorescirenden Spectrum manchmal leichter wahrgenommen wird als im Absorptionsspectrum selbst. So wurde ich z. B. auf den dritten nur schwierig erkennbaren Streifen im Absorptionsspectrum des Chamaeleinblaus erst durch den entsprechenden hellen Fluorescenzstreifen aufmerksam.

5. Nachdem wir soeben die Concentration als constant, die Wellenlänge λ des erregenden Lichts und mit ihr den Exstinctionscoefficienten k als veränderlich betrachtet haben, denken wir uns jetzt λ als constant, und die Concentration als variabel. Alsdann muss der nur von letzterer abhängige Factor α ebenfalls in Betracht gezogen werden. Da der Factor α nach unserer Voraussetzung mit wachsender Concentration abnimmt, der Coefficient k aber zunimmt, so muss der Ausdruck

$$\alpha k \int_0^R \frac{e^{-(k+k')r}}{(r_0 + r)^2} dr$$

für einen gewissen Werth der Concentration zu einem Maximum werden. Es ergibt sich daher der durch die Erfahrung ebenfalls bestätigte Satz:

Mit wachsender Concentration nimmt die Intensität des Fluorescenzlichts anfangs bis zu einem Maximum zu und dann wieder ab.

6. Wir vergleichen nun die Menge des Fluorescenzlichts, welche von einer oberflächlichen Schicht, deren Dicke ϱ sei, ausstrahlt, mit derjenigen, welche aus grösserer Tiefe dringt. Das Verhältniss dieser beiden Lichtmengen wird dargestellt durch den Quotiénten

$$\frac{\int_0^{\varrho} \frac{e^{-(k+k')r}}{(r_0 + r)^2} dr}{\int_{\varrho}^{R} \frac{e^{-(k+k')r}}{(r_0 + r)^2} dr} = \frac{A}{B}$$

'orin $R > \varrho$ zu denken ist. Lassen wir nun k um $\varkappa$ wachsen, o verwandelt sich dieses Verhältniss in

$$\frac{A'}{B'}$$

worin

$$A' = \int_0^{\varrho} \frac{e^{-(k+k'+\varkappa)r}}{(r_0 + r)^2}\, dr > e^{-\varkappa\varrho} A$$

$$B' = \int_{\varrho}^{R} \frac{e^{-(k+k'+\varkappa)r}}{(r_0 + r)^2}\, dr < e^{-\varkappa\varrho} B.$$

ist. Aus diesen beiden Ungleichungen folgt aber

$$\frac{A'}{B'} > \frac{A}{B}$$

und wir gelangen zu folgendem Satz:

Das Verhältniss des von einer oberflächlichen Schicht ausgesendeten Fluorescenzlichts zu dem aus dem Innern kommenden wird mit wachsender Absorption grösser.

Der Zuwachs $\varkappa$ kann nun aber auf verschiedene Weise zu Stande kommen. Nämlich erstens wenn k allein um $\varkappa$ wächst, d. h. wenn man eine stärker erregende Strahlengattung zur Anwendung bringt; zweitens wenn k' allein wächst, d. i. wenn man einen stärker absorbirbaren Bestandtheil des Fluorescenzlichts in Betrachtung zieht; drittens endlich, wenn k und k' zugleich wachsen, etwa dadurch, dass die Concentration erhöht wird.

Im ersteren Falle wird die absolute Beleuchtung des Flächenelementes ω' verstärkt, im zweiten wird sie, je nach dem Verhalten des Factors a, geschwächt oder verstärkt, im dritten Fall wird sie verstärkt, so lange die dem Maximum der Fluorescenz entsprechende Concentration noch nicht erreicht ist. In allen drei Fällen aber wird der Antheil den die oberflächlichen Schichten an dieser Beleuchtung haben, grösser als vorher.

7. Betrachten wir ferner die Aenderung des Verhältnisses $\frac{A}{B}$, wenn die Entfernung r_0 um r_1 zunimmt. Alsdann haben wir

$$A'' = \int_0^{\varrho} \frac{e^{-(k+k')r}}{(r_0+r_1+r)^2}\, dr < \frac{(r_0+\varrho)^2}{(r_0+r_1+\varrho)^2} A.$$

$$B'' = \int_{\varrho}^{R} \frac{e^{-(k+k')r}}{(r_0+r_1+r)^2}\, dr > \frac{(r_0+\varrho)^2}{(r_0+r_1+\varrho)^2}\, B,$$

weil $\frac{1}{r_0+r_1+r} \lessgtr \frac{r_0+\varrho}{r_0+r_1+\varrho} \cdot \frac{1}{r_0+r}$

ist, je nachdem $r \lesseqgtr \varrho$ ist. Daraus folgt

$$\frac{A''}{B''} < \frac{A}{B}.$$

Das Verhältniss des von der oberflächlichen Schicht herrührenden Fluorescenzlichts zu dem aus grösserer Tiefe kommenden wird also um so kleiner, aus je grösserer Entfernung man beobachtet.

8. Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf je einen einzigen homogenen Bestandtheil des Fluorescenzlichts von der Wellenlänge λ' und dem zugehörigen Coefficienten k'; jetzt wollen wir die Intensitäten mit einander vergleichen, mit welchen zwei verschiedene Strahlengattungen, deren Attribute λ', k', a', und λ'', k'', a'' seien, im Fluorescenzlicht vertreten sind, und dabei annehmen, dass der erstere Strahl der absorptionsfähigere, d. h. dass $k' > k''$ sei. Das Intensitätsverhältniss der beiden Strahlengattungen ist alsdann

$$\frac{a'}{a''} \cdot \frac{\int_0^R \frac{e^{-(k+k')r}}{(r_0+r)^2}\, dr}{\int_0^R \frac{e^{-(k+k'')r}}{(r_0+r)^2}\, dr}.$$

Da $k' > k''$, so ist das Verhältniss der beiden Integrale < 1; lassen wir nun, während k' und k'' ungeändert bleiben, den Extinctionscoefficienten k des erregenden Lichtes wachsen, so nähert sich mit dem Verhältniss $\frac{k+k''}{k+k'}$ auch dasjenige der beiden Integrale der Einheit. Der obige Ausdruck nimmt also zu mit wachsendem k, indem er sich dem Verhältniss $\frac{a'}{a''}$ nähert.

Wir sehen also, dass mit wachsender Absorptionsfähigkeit der erregenden Strahlen die Farbenmisch-

ung des Fluorescenzlichts sich ändert, indem dessen stärker absorbirbare Bestandtheile einen verhältnissmässig grösseren Antheil an seiner Zusammensetzung gewinnen. Mit anderen Worten kann man auch sagen: Das Intensitätsverhältniss der einzelnen Farben im Spectrum des Fluorescenzlichts nähert sich, indem man zu stärker erregenden Strahlen übergeht, demjenigen im typischen Fluorescenzspectrum. Projicirt man daher ein Sonnenspectrum auf die fluorescirende Substanz, so tritt die ihr eigenthümliche Fluorescenzfarbe am reinsten an den Stellen der Fluorescenzmaxima hervor, während sie in den schwächer fluorescirenden Partien eine andere durch verhältnissmässiges Zurücktreten der stärker absorbirbaren Bestandtheile modificirte Nüance zeigt. Man kann dieses Verhalten, wie ich früher schon angegeben habe [1], sehr deutlich an dem Naphthalinroth und dem Eosin beobachten; im fluorescirenden Spectrum des ersteren erscheinen nämlich die hellsten Stellen, welche den Maximis der Absorption entsprechen, leuchtend orangegelb, die weniger hellen dagegen mehr röthlich, weil hier die stärker absorbirbaren gelben und grüngelben Strahlen in geringerem Verhältniss vertreten sind. Ebenso zeigen im fluorescirenden Spectrum des Eosins die Maxima eine hell erbsengrüne, die minder lichtstarken Stellen eine mehr bräunlichgrüne Färbung.

9. Wenn die Concentration zunimmt, so wachsen k, k' und k'' gleichzeitig in dem nämlichen Verhältniss. Wir schreiben daher jetzt den obigen Quotienten in folgender Form:

$$\frac{a'}{a''} \cdot \frac{\int_0^R \frac{e^{-\nu(k+k')r}}{(r_0+r)^2}\,dr}{\int_0^R \frac{e^{-\nu(k+k'')r}}{(r_0+r)^2}\,dr}.$$

Ist darin $\nu = 0$, so ist das Verhältniss der beiden Integral gleich der Einheit, mit wachsendem ν aber nähert es sich den Werthe $\frac{k+k''}{k+k'}$, und nimmt sonach fortwährend ab. Die Far

1) Sitzungsberichte vom 17. Juli 1876.

benmischung des Fluorescenzlichts ändert sich also mit wachsender Concentration derart, dass die stärker absorbirbaren Bestandtheile immer mehr gegen die minder absorbirbaren zurücktreten. Auch diese Folgerung wird durch die Erfahrung bestätigt: die Fluorescenzfarbe des Naphthalinroths z. B. zieht sich bei concentrirtern Lösungen immer mehr in's Röthliche, diejenige des Eosins in's Olivengrüne.

10. Nehmen wir ferner an, dass sich r_0 in μr_0 ändere, so haben wir, wenn $\mu r'$ statt r eingeführt wird:

$$\int_0^R \frac{e^{-(k+k')r}}{(\mu r_0+r)^2}\,dr = \frac{1}{\mu}\int_0^{\frac{R}{\mu}} \frac{e^{-\mu(k+k')r'}}{(r_0+r')^2}\,dr'$$

und demnach

$$\frac{\displaystyle\int_0^R \frac{e^{-(k+k')r}}{(\mu r_0+r)^2}\,dr}{\displaystyle\int_0^R \frac{e^{-(k+k'')r}}{(\mu r_0+r)^2}\,dr} = \frac{\displaystyle\int_0^{\frac{R}{\mu}} \frac{e^{-\mu(k+k')r}}{(r_0+r)^2}\,dr}{\displaystyle\int_0^{\frac{R}{\mu}} \frac{e^{-\mu(k+k'')r}}{(r_0+r)^2}\,dr}.$$

Man sieht daraus, dass das Verhältniss der beiden Integrale, welches = 1 ist für $\mu = 0$, bei wachsendem μ ähnlich wie im vorigen Fall abnimmt bis $\frac{k+k''}{k+k'}$, und erkennt somit, dass das Fluorescenzlicht bei Beobachtung aus grösserer Entfernung eine andere Farbenmischung zeigt, in welcher die absorbirbareren Strahlen in geringerem Verhältniss vertreten sind.

11. Bisher wurde angenommen, dass das Fluorescenzlicht auf demselben Wege zurückkehre, auf welchem das erregende Licht eindrang, oder dass Beleuchtung und Beobachtung von derselben Seite aus erfolge. Dieser Fall ist realisirt bei Hagenbach's erster Methode [1]), oder überhaupt wenn die von vorn

1) Pogg. Annal. Bd. CXLVI. S. 67.

oder von oben beleuchtete Substanz auch von vorn oder oben betrachtet wird.

Ist aber die Beobachtungsrichtung derjenigen der einfallenden Strahlen gerade entgegengesetzt, wie bei der von Herrn Lubarsch[1]) angewendeten Methode des „fluorescirenden Oculars", wo eine strahlende Schicht, deren Dicke R sei, sich zwischen der Lichtquelle und dem Beobachter befindet und demnach von hinten betrachtet wird, so hat das erregende dünne Strahlenbündel bis zu dem in der Tiefe r gelegenen Volumenelement in der Substanz den Weg R — r zurückzulegen. In dem Ausdruck F für die Intensität des Fluorescenzlichts muss demnach jetzt im Exponenten unter dem Integralzeichen die Grösse k den Factor R — r statt r erhalten, und der Ausdruck lautet jetzt

$$F_1 = \omega\omega' a\alpha k \int_0^R \frac{e^{-k(R-r)-k'r}}{(r_0+r)^2}\, dr.$$

Da F_1 stets kleiner ist als F, so ist die Intensität des Fluorescenzlichts, welche zur Beobachtung gelangt, geringer als wenn man die nämliche Schicht von vorn beobachtet. Auch lässt sich zeigen, dass, wenn $k' > k''$,

$$\frac{\int_0^R \frac{e^{-k(R-r)-k'r}}{(r_0+r)^2}\, dr}{\int_0^R \frac{e^{-k(R-r)-k''r}}{(r_0+r)^2}\, dr} < \frac{\int_0^R \frac{e^{-(k+k')r}}{(r_0+r)^2}\, dr}{\int_0^R \frac{e^{-(k+k'')r}}{(r_0+r)^2}\, dr},$$

d. h. dass bei dieser Art zu beobachten die stärker absorbirbaren Bestandtheile des Fluorescenzlichtes verhältnissmässig mehr geschwächt sind als im vorhergehenden Fall. Diese Methode ist daher, namentlich wenn es sich um die Wahrnehmung gerade dieser Bestandtheile handelt, eine unvortheilhafte.

12. Wenn überhaupt der Weg, den die Strahlen des Fluorescenzlichtes nach dem zu beleuchtenden Flächenelemente ω' einschlagen, abweicht von der Richtung der erregenden Strahlen so ist die Lichtmenge, welche das Volumenelement dv nach den Flächenelemente ω' sendet, ausgedrückt durch

---

1) Pogg. Annal. Bd. CLIII. S. 420.

$$dF = \omega' a \alpha k \frac{e^{-kr'-k'r}}{(r_0+r)^2} \cos\varphi \, dv,$$

worin r' die Weglänge bedeutet, welche das zum Elemente dv gelangende dünne Strahlenbündel des erregenden Lichts innerhalb der Substanz zu durchlaufen hat, r den Weg des von dv ausstrahlenden Fluorescenzlichts innerhalb und r_0 ausserhalb der Substanz bis zum Flächenelement ω', und φ den Winkel, den die letztere Richtung mit der Normale dieses Flächenelementes bildet, wobei jedoch von den Effecten der Lichtbrechung abgesehen werden soll. Dieser Ausdruck würde, um die Beleuchtung des Flächenelementes ω' zu erhalten, über sämmtliche fluorescirende Volumenelemente zu integriren sein. In dieser Allgemeinheit gehört die Aufgabe zu den verwickeltsten photometrischen Problemen.

13. Wir begnügen uns hier damit, den Fall zu betrachten, dass die Beobachtungsrichtung zu derjenigen der erregenden Strahlen senkrecht stehe, indem wir zugleich blos die in der Beobachtungsrichtung, d. i. auf der Normale des Flächenelements ω' gelegenen fluorescirenden Volumenelemente berücksichtigen. Alsdann ist der Ausdruck

$$dF = \omega' a \alpha k \frac{e^{-kr'-k'r}}{(r_0+r)^2} \, dr \, dr' \, dz$$

worin r und r' als rechtwinklige Coordinaten, und zwar r' als gegebene Function von r, zu betrachten sind, während z die dritte zur Ebene der r und r' senkrechte Coordinate vorstellt, nach r von $r = 0$ bis $r = R$ zu integriren. Wir haben demnach, wenn wir den dem Elemente ω' zugewendeten Querschnitt $dr' dz$ der Volumenelemente mit ω bezeichnen:

$$F_2 = \omega\omega' a \alpha k \int_0^R \frac{e^{-kr'-k'r}}{(r_0+r)^2} \, dr \, .$$

Wäre z. B. der Grundriss des fluorescirenden Volumens ein rechtwinkliges Dreieck, dessen eine Kathete R mit der Beobachtungs-richtung, die andere demnach mit der Richtung der erregenden Strahlen zusammenfällt, und das seine Spitze mit dem Winkel β dem Beobachter zuwendet, so hat man $r' = r \operatorname{tg}\beta$, und

$$F_2 = \omega\omega' a \alpha k \int_0^R \frac{e^{-(k \operatorname{tg}\beta + k')r}}{(r_0+r)^2} \, dr$$

ist die Beleuchtung, welche das Flächenelement ω' von den längs der Kathete R gereihten Volumenelementen empfängt. Dieser Ausdruck stimmt für $\beta = 45°$ mit dem Ausdruck F, welcher für die Beobachtung von vorn gilt, vollkommen überein; für $\beta < 45°$ ist er grösser, für $\beta > 45°$ kleiner als dieser.

Dieser Fall des keilförmigen Volumens, und zwar mit veränderlichem Winkel β, ist angenähert verwirklicht in derjenigen Beobachtungsmethode, welche ich bei meinen Untersuchungen über Fluorescenz in Anwendung gebracht habe. Die fluorescirende Lösung befindet sich nämlich in einer cylindrischen Flasche von weissem Glase; das erregende Licht fällt, durch eine Linse concentrirt, auf denjenigen Quadranten der Flasche, welcher sowohl der Lichtquelle als dem zur Seite aufgestellten Beobachter zugewendet ist, und der auf der Flüssigkeit erscheinende fluorescirende kleine Lichtfleck oder vielmehr das zu ihm gehörige keilförmige Volumenstückchen wird durch das Spectroskop, dessen Spaltrohr senkrecht zur Richtung der erregenden Strahlen steht, beobachtet. Lässt man das Lichtbündel immer mehr seitwärts gegen den Beobachter zu, also immer schiefer auf die Flaschenwand treffen, so wird der Winkel β des Keiles immer grösser; eine merkliche Verminderung der Intensität des Fluorescenzlichts, wie sie oben für den Ausdruck F_2 signalisirt wurde, tritt jedoch hiebei nicht ein; jener Ausdruck bezieht sich nämlich nur auf die in der Beobachtungsrichtung selbst gelegenen Volumenelemente, während in Wirklichkeit auch die übrigen Elemente des Keils Licht nach dem Spectroskopspalt senden; da nun das Volumen des Keilchens mit wachsendem β zunimmt, so wird die vermöge des Ausdrucks F_2 eintretende Intensitätsminderung durch die grössere Anzahl der wirksamen Theilchen mehr oder weniger compensirt. Dagegen bleibt eine andere durch den Ausdruck F_2 angezeigte Wirkung der Vergrösserung des Winkels β bestehen. Da nämlich $k \operatorname{tg} \beta$ mit wachsendem β zunimmt, während k' ungeändert bleibt, so tritt der bereits oben (8) betrachtete Fall ein, und wir erkennen, dass das Verhältniss der stärker absorbirbaren Bestandtheile des Fluorescenzlichts zu den minder absorbirbaren um so grösser wird und das beobachtete Fluorescenzspectrum den typischen um so näher kommt, je schiefer die einfallenden Strahlen auf die Flaschenwand treffen. Ausserdem besitzt diese Methode den sehr wesentlichen Vortheil

dass man den Spalt des Spectroskops der fluorescirenden Substanz sehr nahe bringen kann, ein Umstand, der nicht nur zur Vergrösserung der absoluten Intensität des Fluorescenzlichts, sondern auch auf dessen Farbenmischung in gleich günstigem Sinne wirkt, wie der vorhin erwähnte. Diese Beobachtungsmethode zeichnet sich also dadurch aus, dass sie die Wahrnehmbarkeit der durch Absorption am meisten geschwächten Bestandtheile des Fluorescenzlichts, welche bei andern Methoden der Beobachtung so leicht entgehen, möglichst erhöht. —

Ueber die kleinste Ablenkung im Prisma.

Von

E. Lommel.

(Vorgetragen am 13. November 1876.)

Der in Poggendorff's Annalen Bd. CLVIII. von Herrn F. W. Berg gegebene analytische Beweis des Satzes von der kleinsten Ablenkung im Prisma unterscheidet sich in nichts von dem Beweise F. Eisenlohr's [1]), welcher in Wüllner's Lehrbuch der Experimentalphysik (3. Aufl.) ausführlich mitgetheilt ist.

Schon lange vor Eisenlohr hat übrigens E. Bary [2]) einen elementaren analytischen Beweis bekannt gemacht, welcher sich auf dieselben Gleichungen gründet wie der Eisenlohr'sche, und nur in den daran geknüpften Betrachtungen davon abweicht. Sowohl Bary als Eisenlohr bilden nämlich die Summe und Differenz der beiden Gleichungen

$$1)\ \sin i = n \sin r \qquad \text{und} \qquad 2)\ \sin i' = n \sin r',$$

welche im Vereine mit

$$3)\ r + r' = \alpha \qquad \text{und} \qquad 4)\ d + \alpha = i + i'$$

die Grundbedingungen des Problems ausdrücken.

Ein neuer zu derselben Kategorie gehöriger Beweis ist der folgende, welcher das Product und die Differenz der beiden Gleichungen (1) und (2) zu Rathe zieht.

Multiplicirt man nämlich diese beiden Gleichungen mit einander, so erhält man

$$\cos(i-i') - \cos(i+i') = n^2(\cos(r-r') - \cos(r+r')),$$

oder

$$\sin^2 \tfrac{1}{2}(i+i') - \sin^2 \tfrac{1}{2}(i-i') = n^2\sin^2 \tfrac{1}{2}(r+r') - n^2\sin^2 \tfrac{1}{2}(r-r'),$$

oder mit Berücksichtigung von (3):

$$5)\ \sin^2 \tfrac{1}{2}(i+i') = n^2\sin^2 \tfrac{1}{2}\alpha + \sin^2 \tfrac{1}{2}(i-i') - n^2\sin^2 \tfrac{1}{2}(r-r').$$

---

1) Schlömilch's Zeitschrift, XII. Jahrg. S. 438. 1867.

2) Ann. de chim. et phys. T. XLVII, p. 88. Pogg. Ann. Bd. XXVI S. 170. 1832.

Ein Blick auf die Gleichung

$$6)\quad \cos\tfrac{1}{2}(i+i')\,\sin\tfrac{1}{2}(i-i') = n\cos\tfrac{1}{2}(r+r')\,\sin\tfrac{1}{2}(r-r'),$$

welche durch Subtraction der Gleichungen (1) und (2) erhalten wird, zeigt aber, dass der absolute Werth von $\sin\frac{1}{2}(i-i')$ nicht kleiner sein kann als derjenige von $n\sin\frac{1}{2}(r-r')$, und dass demnach die zur Rechten von (5) vorkommende Differenz

$$\sin^2\tfrac{1}{2}(i-i') - n^2\sin^2\tfrac{1}{2}(r-r')$$

niemals negativ ist. Der Werth von $\sin^2\frac{1}{2}(i+i')$, und darum auch vermöge (4) der Werth der Ablenkung d ist daher ein Minimum, wenn diese Differenz verschwindet, was nur möglich ist für $i = i'$ und $r = r'$.

Weitere Untersuchungen über das Ikosaeder.

Von

F. Klein.

(Vorgelegt am 13. November 1876.)

In den Mittheilungen, welche ich mir erlaubte, der Societät über „binäre Formen mit linearen Transformationen in sich" vorzulegen (Juli, December 1874, Juli 1875) sowie in einer bez. grösseren Arbeit, die im 9ten Bande der Mathematischen Annalen veröffentlicht ist, habe ich verschiedentlich auf den Zusammenhang hingewiesen, der zwischen dem Ikosaeder nnd den Gleichungen fünften Grades besteht, und es gelang mir, indem ich die Theorie der letzteren benutzte, die Ikosaedergleichung in quadratische Factoren zu spalten und also zu lösen. Aber man kann die umgekehrte Frage aufstellen, ob nicht die Betrachtung des Ikosaeder's geeignet ist, die Auflösung der Gleichungen fünften Grades zu fördern. Diess scheint in der That der Fall, wie das Nachfolgende und spätere Mittheilungen zeigen sollen. Ich habe dabei mit Dankbarkeit der mannigfachen Anregung und Unterstützung zu gedenken, welche mir Hr. Gordan in wiederholten Besprechungen über den Gegenstand zu Theil werden liess. Ich habe ferner anzufügen, dass mir Hr. Brioschi, dem ich die hauptsächlichen Resultate des Folgenden brieflic mitgetheilt hatte, die Correcturbogen eines demnächst in de Annali di Matematica erscheinenden Aufsatzes zusandte, desse Inhalt mit dem weiterhin in §. 1, 2 Auseinandergesetzten man nigfache Beziehungen hat.

§. 1. Die Fundamentalgleichung vom sechzigsten Grade.

Es sei f die linke Seite einer in kanonischer Form gegebenen nicht homogen geschriebenen Ikosaedergleichung:

$$f = \eta\,(\eta^{10} + 11\,\eta^5 - 1),$$

H die zugehörige Herse'sche:

$$12^2.\ H = -(\eta^{20} + 1) + 228\,(\eta^{15} - \eta^5) - 494\,\eta^{10},$$

T die Functionaldeterminante von f und H:

$$12.\ T = (\eta^{30} + 1) + 522\,(\eta^{25} - \eta^5) - 10005\,(\eta^{20} + \eta^{10}),$$

welche mit f und H durch die Gleichung verknüpft ist:

$$(1) \qquad T^2 = 12\,f^5 - 12^4.\ H^3.$$

So betrachte ich die Gleichung sechzigsten Grades:

$$\text{I.} \qquad \frac{1728\ H^3(\eta)}{f^5(\eta)} = x,$$

in der η die Unbekannte, x einen Parameter bezeichnet. Sie hat eine Reihe ausgezeichneter Eigenschaften, welche sie geeignet machen, als Definition einer fundamentalen Irrationalität zu dienen, die ich weiterhin als η (x) bezeichne.

Zuvörderst: Bezeichnet man mit η_0 eine beliebige der 60 Wurzeln, mit ε eine primitive fünfte Wurzel der Einheit, so sind die übrigen 59 Wurzeln resp. Functionswerthe durch folgende lineare Ausdrücke vorgestellt:

$$\varepsilon^\nu \eta_0,\ (\nu = 1, 2, 3, 4)$$

$$(2) \qquad \left.\begin{array}{c} -\dfrac{\varepsilon^\nu}{\eta_0}, \\[2mm] \dfrac{(\varepsilon^\mu + \varepsilon^{\mu+1}) - \varepsilon^\nu.\ \eta_0}{(\varepsilon^{-\mu} + \varepsilon^{-\mu-1})\,\varepsilon^\nu\eta_0 + 1}, \\[2mm] \dfrac{(\varepsilon^\mu + \varepsilon^{\mu-1})\,\eta_0 + \varepsilon^\nu}{-(\varepsilon^{-\mu} + \varepsilon^{-\mu-1})\,\varepsilon^\nu + \eta_0}, \end{array}\right\} (\mu, \nu = 0, 1, 2, 3, 4)$$

e man leicht durch geometrische Betrachtung zeigt.

Sodann: Es hat Schwarz in seiner Arbeit über die hyperometrische Reihe (Borchardt's Journal Bd. 75), wo er p. 330 ›en die Gleichung I betrachtet, nachgewiesen, dass die conforme bbildung, welche die Function η (x) vermittelt, einen sehr ›ersichtlichen Charakter besitzt. Wenn man x in der Ebene, ıuf der Kugelfläche interpretirt, so wird die positive Halb-

ebene x abgebildet auf eine der beiden Schaaren von 60 congruenten Dreiecken, die auf der Kugelfläche durch die Wurzelpuncte von f, H, T begränzt werden; der negativen Halbebene entsprechen die übrigen, symmetrisch gestalteten 60 Dreiecke. Die Ecken f, H, T sind die Bilder von $x = \infty$, $x = 0$, $x = 1$. Man kann also den Verlauf der Function $\eta(x)$ anschauungsmässig verfolgen.

Endlich: Aus der genannten Schwarz'schen Arbeit ergibt sich, dass $\eta(x)$ in einfacher Weise mit Hülfe hypergeometrischer Reihen berechnet werden kann: es ist $\eta(x)$ der Quotient zweier, noch zu bestimmender, Particularlösungen y_1, y_2 der hypergeometrischen Differentialgleichung:

$$(3) \qquad 0 = \frac{d^2y}{dx^2} + \frac{\gamma - (\alpha + \beta + 1)\, x}{x\,(1 - x)} \cdot \frac{dy}{dx} - \frac{\alpha\,\beta}{x\,(1-x)}\, y$$

in der

$$(1-\gamma)^2 = \tfrac{1}{9},\ (\alpha-\beta)^2 = \tfrac{1}{25},\ (\gamma - \alpha - \beta)^2 = \tfrac{1}{4}$$

zu nehmen ist und also gesetzt werden kann:

$$\alpha = \tfrac{11}{60},\ \beta = -\tfrac{1}{60},\ \gamma = \tfrac{2}{3}.$$

Die Integrationsconstanten berechne ich folgendermassen. Es hat (3) die beiden Particularintegrale:

$$(4) \qquad \begin{aligned} F_1 &= F\left(\tfrac{11}{60}, -\tfrac{1}{60}, \tfrac{2}{3}, x\right) \\ F_2 &= F\left(\tfrac{11}{60}, -\tfrac{1}{60}, \tfrac{1}{2}, 1-x\right), \end{aligned}$$

die in dem Intervalle von $x = 0$ bis $x = 1$ (unter Einschluss der Gränzen) beide convergiren und an den Gränzen bez. die Werthe annehmen:

$$\begin{aligned} F_1 & \ldots\ldots\ 1,\ \varrho, \\ F_2 & \ldots\ldots\ \sigma,\ 1, \end{aligned}$$

wo

$$(5) \qquad \begin{aligned} \varrho &= \frac{\Pi(-\frac{1}{3}) \cdot \Pi(-\frac{1}{2})}{\Pi(-\frac{31}{60}) \cdot \Pi(-\frac{19}{60})} = 0{,}98814\ldots \\ \sigma &= \frac{\Pi(-\frac{1}{2}) \cdot \Pi(-\frac{2}{3})}{\Pi(-\frac{41}{60}) \cdot \Pi(-\frac{28}{60})} = 0{,}97853\ldots \end{aligned}$$

Aus F_1, F_2 bilde ich die Combinationen:

$$(6) \qquad \begin{aligned} \chi &= \frac{\sigma F_1 - F_2}{\varrho\,\sigma - 1}, \\ \vartheta &= \frac{-F_1 + \varrho F_2}{\varrho\,\sigma - 1} \end{aligned}$$

und setze nun:

$$(7) \qquad \eta(x) = \frac{y_1}{y_2} = \frac{\varkappa_1 \chi + \lambda_1 \vartheta}{\varkappa_2 \chi + \lambda_2 \vartheta}$$

wo die $\varkappa$, λ für einen der 60 Functionszweige zu berechnen sind.

Für x = o reducirt sich die Gleichung I auf H (η) = o; die Wurzeln η rücken in die Ecken des Pentagondodekaeder's. Ich will nun etwa diejenige Ecke auswählen, welche den grössten reellen positiven Werth von η aufweist. Sie ist (vergl. Annalen IX. p. 206 Note) die positive Wurzel von:

$$\eta^2 - \frac{3+\sqrt{5}}{2} \cdot \eta - 1 = o$$

und mag mit η' bezeichnet sein:

(8) $$\eta' = 2,9563$$

Andererseits kommt für x = 1 aus I: T (η) = o. Drei der 30 Ecken von T sind der ausgewählten Ecke von H benachbart. Ich wähle diejenige, deren η reell ist. Sie ist (Annalen IX. p. 205) die positive Wurzel von

$$\eta^2 + (1 - \sqrt{5})\, \eta - 1 = o,$$

und soll η'' heissen

(9) $$\eta'' = 1,7936.$$

Aber für x = o, x = 1 gibt die Formel (7) bez.

$$\eta = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}, \qquad \eta = \frac{\lambda_1}{\lambda_2},$$

und also kommt für den gewählten Functionszweig:

(10) $$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \eta', \qquad \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \eta''.$$

Eine letzte Gleichung für die $\varkappa$, λ erhält man durch Betrachtung der Primformen im Sinne von Fuchs (Borchardt's Journal t. 81). Ich entnehme der Fuchs'schen Arbeit, dass im vorlie- Falle $y_2^{12}.\, f(\eta) = f(y_1, y_2)$ Wurzel einer rationalen Function von x sein muss. Dieselbe berechnet sich folgendermassen. Nach einem bekannten Satze ist:

$$y_2 \frac{dy_1}{dx} - y_1 \frac{dy_2}{dx} = C.\, x^{-\gamma} . (1-x)^{\gamma - \alpha - \beta - 1}$$

$$= C.\, x^{-\frac{1}{2}} (1-x).^{-\frac{2}{3}}$$

ndererseits ergibt die Differentiation der Gleichung I:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\frac{dy_1}{dx} - y_1 \frac{dy_2}{dx}}{y_2^2} = \frac{f(\eta)^6}{12.45.\, H^2(\eta).\, T(\eta)}$$

lieraus:

$$y_2^2 \cdot \sqrt[6]{f(\eta)} = \sqrt[6]{f(y_1, y_2}$$

$$= C_1 . x^{-\frac{1}{2}} . (1 - x)^{-\frac{2}{3}} . \frac{H^2(\eta) \cdot T(\eta)}{\sqrt[6]{f^{35}(\eta)}}$$

Ordnet man hier auf der rechten Seite die Factoren und ersetzt dieselben durch ihre Ausdrücke in x, so heben sich die Glieder mit x gegenseitig fort. **Die Primform $f(y_1, y_2)$ ist also eine Constante.**

Nun wird für $x = o$:

$$f(y_1, y_2) = f(\varkappa_1, \varkappa_2),$$

für $x = 1$:

$$f(y_1, y_2) = f(\lambda_1, \lambda_2);$$

es ist also

$$f(\varkappa_1, \varkappa_2) = f(\lambda_1, \lambda_2).$$

Nehmen wir sie der Einheit gleich, so kommt, vermöge (10):

(11)
$$\varkappa_1 = \frac{\eta'}{\sqrt[12]{f(\eta')}}, \quad \varkappa_2 = \frac{1}{\sqrt[12]{f(\eta')}},$$

$$\lambda_1 = \frac{\eta''}{\sqrt[12]{f(\eta'')}}, \quad \lambda_2 = \frac{1}{\sqrt[12]{f(\eta'')}};$$

für die zwölfte Wurzel nehme man beidemale dieselbe, etwa die reelle positive. So findet man, nach Ausführung der numerischen Rechnung:

(12)
$$\eta(x) = \frac{y_1}{y_2} = \frac{-1{,}785\ldots F_1 + 2{,}858\ldots F_2}{6{,}101\ldots F_1 - 5{,}658\ldots F_2}$$

wo F_1, F_2 die unter (4) angegebene Bedeutung haben und

$$f(y_1, y_2) = 1$$

ist. Die 59 anderen Werthe von $\eta(x)$ ergeben sich aus den Formeln (2).

§. 2. Die Resolventen sechsten Grades.

Es hat bekanntlich zuerst **Kronecker** und weiterhin besonders **Brioschi** allgemein solche Gleichungen sechsten Grades studirt, deren Wurzeln $z_\infty, z_0, \ldots z_4$ sich in der folgenden Weise durch drei Grössen A_0, A_1, A_2 ausdrücken lassen:

(13) $\sqrt{z_\infty} = A_0 \sqrt{5}$

$\sqrt{z_\nu} = A_0 + \varepsilon^{\nu} . A_1 + \varepsilon^{-\nu} . A_2 \; (\nu = o, \ldots . 4)$

Die Geichung sechsten Grades selbst wird die folgende *):

II. $(z-A)^6 - 4\,A\,(z-A)^5 + 10\,B\,(z-A)^3 - C\,(z-A) + 5\,B^2 - AC = o$

wo A, B, C die Ausdrücke bezeichnen:

(14) $A = A_0^2 + A_1 A_2$

$B = 8A_0^4 A_1 A_2 - 2A_0^2 A_1^2 A_2^2 + A_1^3 A_2^3 - A_0\,(A_1^5 + A_2^5)$

$C = 320A_0^6 A_1^2 A_2^2 - 160A_0^4 A_1^3 A_2^3 + 20A_0^2 A_1^4 A_2^4 + 6A_1^5 A_2^5 - 4A_0\,(32A_0^4 - 20A_0^2 A_1 A_2 + 5A_1^2 A_2^2)\,(A_1^5 + A_2^5) + A_1^{10} + A_2^{10}$.

Ich werde eine solche Gleichung wegen der Rolle, die sie bei der Auflösung der Gleichungen fünften Grades spielt, schlechthin als Resolvente sechsten Grades bezeichnen; ist insbesondere $A = o$, hat also die Gleichung die einfache Gestalt:

III $\quad z^6 + 10\,Bz^3 - Cz + 5\,B^2 = o$,

so soll sie eine specielle Resolvente heissen.

Mit diesen speciellen Resolventen hängt die Fundamentalgleichung I unmittelbar zusammen, wie aus meinen früheren Mittheilungen hervorgeht. Setzt man nämlich (Annalen IX. p. 203. ff.):

(14) $$z' = \frac{5\varphi^2}{\sqrt[3]{-f}},$$

wo die φ die folgenden sechs quadratischen Factoren von f bezeichnen:

(15) $$\varphi_\infty = \eta$$
$$\varphi_\nu = \frac{1}{\sqrt{5}}\,(\varepsilon^{-\nu} . \eta^2 + \eta - \varepsilon^{\nu})$$

so genügt z′ der Gleichung:

III′ $\quad z'^6 + 10z'^3 - 12\,\sqrt[3]{x} \cdot z' + 5 = o.$

unter x eben die Grösse verstanden, welche durch Gleichung I definirt wird. Diese Gleichung III′ ist ein besonderer Fall von III ($= 1$, $C = \sqrt[3]{x}$); aber jede Gleichung III lässt sich ohne

*) Vergl. z. B. Kronecker in Crelle's Journal Bd. 59. p. 308. Brioschi in den Annali di Matematica ser. 2. t. I. p. 222.

Weiteres auf ihn zurückführen, wenn man $z = z' \sqrt[8]{B}$ setzt, wo denn $x = \frac{C^3}{1728\ B^5}$ wird.

Die speciellen Resolventen lassen sich also immer durch hypergeometrische Reihen lösen. Bezeichnen y_1, y_2, wie oben, Zähler und Nenner von η (x) in Formel (12), so ist, da

$$f(y_1, y_2) = 1$$

einfach:

$$(16) \qquad \begin{aligned} \sqrt{z'_\infty} &= \sqrt{-5} \cdot y_1\, y_2, \\ \sqrt{z'_\nu} &= \varepsilon^{-\nu} \cdot y_1^2 + y_1\, y_2 - \varepsilon^\nu \cdot y_2^2. \end{aligned}$$

Aber auch umgekehrt kann I durch III' gelöst werden. Denn die sechs Grössen

$$\sqrt{z'_\infty},\ \sqrt{z'_0},\ \ldots\ldots \sqrt{z'_4}$$

setzen sich aus den drei Ausdrücken:

$$\frac{\eta^2}{\sqrt[6]{-f(\eta)}},\quad \frac{\eta}{\sqrt[6]{-f(\eta)}},\quad \frac{-1}{\sqrt[6]{-f(\eta)}}$$

linear zusammen; man kann also letztere berechnen und aus ihnen ergibt sich η durch Division.

Diese drei Ausdrücke sind eben nichts anderes als die Grösse A_0, A_1, A_2, in der Reihenfolge: A_2, A_0, A_1. Oder umgekehrt: es ist:

$$\eta = \frac{A_2}{A_0} = -\frac{A_0}{A_1}.$$

Man hat also auch folgenden Satz, den ich gleich für alle Gleichungen III ausspreche, da die Quotienten $A_0 : A_1 : A_2$ sich nicht ändern, wenn man, um zu III' überzugehen, z mit einem constanten Factor multiplicirt:

Bei einer Gleichung III erhält man alle Werthe, deren der Quotient $\frac{A_2}{A_0} = -\frac{A_0}{A_1}$ fähig ist, aus einem beliebigen derselben durch die Substitutionen (2).

Man beweist diess, ohne auf meine früheren Betrachtungen zurückzugehen, am einfachsten, indem man aus der Gleichung

$$\frac{C^3}{1728\ B^5} = x,$$

wo B, C die Werthe (14) haben, vermöge

$$A = A_0^2 + A_1 A_2 = 0$$

entweder A_1 oder A_2 eliminirt. Es wird dann B, C bis auf Factoren geradezu mit $f\left(\frac{A_2}{A_0}\right)$, $H\left(\frac{A_2}{A_0}\right)$ bez. $f\left(-\frac{A_0}{A_1}\right)$, $H\left(-\frac{A_0}{A_1}\right)$ identisch; man findet nämlich:

$$\frac{1728\, H^3\left(\frac{A_2}{A_0}\right)}{f^5\left(\frac{A_2}{A_0}\right)} = \frac{1728\, H^3\left(-\frac{A_0}{A_1}\right)}{f^5\left(-\frac{A_0}{A_1}\right)} = x,$$

und hat also für $\frac{A_2}{A_0} = -\frac{A_0}{A_1}$ in der That eine Gleichung I.

§. 3. *Eine geometrische Betrachtung. Zurückführung der allgemeinen Resolvente auf die specielle.*

Das Resultat, dass, im Falle der Gleichungen III, alle Werthe von $\frac{A_2}{A_0} = -\frac{A_0}{A_1}$ aus einem durch die linearen Transformationen (2) hervorgehen, kann man durch folgende Betrachtung, die ich in ein geometrisches Gewand kleide, a priori einsehen.

Indem ich auf die absoluten Werthe der A_0, A_1, A_2 im Augenblicke kein Gewicht lege, betrachte ich $A_0 : A_1 : A_2$ als die trimetrischen Coordinaten eines Punctes in der Ebene. Dieser Punct nimmt, wenn A_0, A_1, A_2 auf alle Weisen, den sechs Wurzeln der Gleichung II entsprechend, bestimmt wird, im Ganzen 60 Lagen an. Da nämlich $A_0 = \sqrt{\frac{z}{5}}$, so ist A_0 sechs verschiedener Werthe fähig (sein Vorzeichen ist, da es nur auf die Verhältnisse der $A_0 : A_1 : A_2$ ankommt, irrelevant.) Zu dem einzelnen A_0 gehören aber noch $2 \cdot 5$ Werthsysteme von A_1, A_2. Denn es wird nur die Anordnung der fünf anderen Wurzeln z geändert, wenn man statt A_1, A_2 schreibt: $\varepsilon^{-\nu} A_1$, $\varepsilon^{\nu} A_2$ $(\nu = 0, \ldots 4)$, oder wenn man A_1 mit A_2 vertauscht. Das Wichtige ist nun, dass alle diese Werthe von A_0, A_1, A_2 sich vermöge der Gleichungen (13) als *lineare* Combinationen der ursprünglichen A_0, A_1, A_2 berechnen lassen. *Die 60 Puncte $A_0 : A_1 : A_2$ gehen also aus einem beliebigen dersel-*

ben durch ein geschlossenes System von 60 Collineationen der Ebene hervor.

Dabei behält

$$A^2_0 + A_1 A_2 = A$$

als Coëfficient der Gleichung II unverändert seinen Werth. Die gemeinten Collineationen führen also den Kegelschnitt

$$A_0^2 + A_1 A_2 = 0$$

in sich über. Nun denke man sich den einzelnen Punct des Kegelschnittes rational von einem Parameter η abhängig (für den man insbesondere $\frac{A_2}{A_0} = -\frac{A_0}{A_1}$ wählen kann). Den linearen Transformationen, die den Kegelschnitt in sich überführen, entsprechen bekanntlich lineare Transformationen des Parameter's η. Aber alle endlichen Gruppen, die sich aus linearen Transformationen einer Grösse zusammensetzen lassen, sind bekannt (Annalen IX, p. 187 ff.). Soll die Gruppe 60 Transformationen umfassen, so ist sie immer (von trivialen Fällen abgesehen, die hier nicht in Betracht kommen) in dem dort erläuterten Sinne durch die 60 Bewegungen vorgestellt, welche ein Ikosaeder mit sich zur Deckung bringen. Also lassen sich 60 zusammengehörige Puncte immer durch eine Gleichung vom Typus I darstellen. Nur das mag man durch directe Rechnung verificiren (nach Art der Schlussbemerkung des vorigen Paragraphen), dass diese Gleichung I, sobald man

$$\eta = \frac{A_2}{A_0} = -\frac{A_0}{A_1}$$

wählt, von Vorneherein in kanonischer Form erscheint. —

Diese geometrische Betrachtung lässt nun aber ohne Weiteres auch den Charakter der allgemeinen Gleichungen II übersehen und zeigt, dass man ihre Auflösung in mannigfacher Weise auf die Auflösung specieller Gleichungen, III, zurückführen kann. Es handelt sich bei einer Gleichung II um Auffindung eines Punctes $A_0 : A_1 : A_2$, resp. von 60 solchen Puncten, die nicht dem Kegelschnitte angehören. Aber es bleibt unbenommen, einem solchen Puncte in einer Weise, die durch lineare Transformationen ungeändert bleibt, einen Punct des Kegelschnittes zuzuordnen und diesen aufzusuchen. Dessen Bestimmung hängt dann von einer Gleichung III ab; denn versetzt man den ursprünglichen Punct

$A_0 : A_1 : A_2$ durch die 60 gegebenen Collineationen, so nimmt der zugeordnete Punct, nach der über die Zuordnung gemachten Voraussetzung, seine 60 Lagen vermöge derselben Collineationen an. — Hernach wird man den Punct $A_0 : A_1 : A_2$ (allgemein zu reden) durch rationale Processe finden.

Die einfachste Art, diesen allgemeinen Gedankengang zu realisiren, scheint zu sein, von dem Puncte $A_0 : A_1 : A_2$ die beiden Tangenten an den Kegelschnitt $A = o$ zu legen, und den einen oder anderen Berührungspunct aufzusuchen. Dieses also ist die Methode zur Auflösung der Gleichungen II, welche ich vorschlage. Die Parameter der gemeinten Berührungspuncte sind:

$$(17) \begin{cases} \eta_1 = \dfrac{A_2}{A_0 + \sqrt{A_0^2 + A_1 A_2}} = \dfrac{A_0 - \sqrt{A_0^2 + A_1 A_2}}{-A_1} \\ \eta_2 = \dfrac{A_2}{A_0 - \sqrt{A_0^2 + A_1 A_2}} = \dfrac{A_0 + \sqrt{A_0^2 + A_1 A_2}}{-A_1} \end{cases}$$

Sie hängen von je einer Gleichung I ab, bei der die auf der rechten Seite stehende Constante, welche ich x_1 bez. x_2 nennen will, Functionen der Grössen A, B, C sind, die ich sogleich berechnen werde. Nimmt man zwei zusammengehörige Werthe von η_1 und η_2, so gibt $\eta_1 + \eta_2$ das $\frac{A_0}{A_1}$, $\eta_1 \eta_2$ das $-\frac{A_2}{A_1}$, endlich der Vergleich mit dem Coëfficienten A die absoluten Werthe von A_0, A_1, A_2. — Abgesehen von einzelnen Fällen, die leicht zu charakterisiren sind, drückt sich dabei das η_2, welches zu einem η_1 gehört, rational durch dieses und bekannte Grössen aus; man hat nur die Coëfficientenaggregate

$$\frac{B}{A^3}, \quad \frac{C}{A^5}$$

als rationale Functionen von $(\eta_1 + \eta_2)$ und $\eta_1 \eta_2$ darzustellen. Alle anderen zusammengehörigen Paare η_1, η_2 ergeben sich weiterhin aus dem erstgefundenen durch die Substitutionen (2).

§. 4. Berechnung von x_1 und x_2.

Es ist jetzt unsere Aufgabe, die Grössen:

$$(18) \qquad x_1 = 1728 \frac{H^3(\eta_1)}{f^5(\eta_1)}, \; x_2 = 1728 \frac{H^3(\eta_2)}{f^5(\eta_2)}$$

sp. dem Verhältnisse nach die Coëfficienten der folgenden ıadratischen Gleichung:

$$f^5(\eta_1).\ f^5(\eta_2).\ x^2 - 1728\,[H^3(\eta_1).\ f^5(\eta_2) + H^3(\eta_2)\ f^5(\eta_1)].\ x$$
$$+ 1728^{\,2} \cdot H^3(\eta_1) \cdot H^3(\eta_2) = o$$

durch A, B, C auszudrücken. Zu dem Zwecke setze ich:

$$(19) \qquad \begin{aligned} 12^{\frac{2}{5}} \cdot f(\eta_1) \cdot f(\eta_2) \cdot A_1^{12} &= l, \\ 12^{\frac{3}{5}} \cdot H(\eta_1) \cdot H(\eta_2) \cdot A_1^{20} &= m, \\ T(\eta_1) \cdot T(\eta_2) \cdot A_1^{30} &= n, \end{aligned}$$

wo geeignete Potenzen von A_1 als Factoren zugefügt sind, damit l, m, n ganze Functionen von A_0, A_1, A_2 werden. Vermöge der Relation (1), die T^2 durch f^5 und H^3 ausdrückt, berechnen sich aus l, m, n die Verhältnisse der Coëfficienten der quadratischen Gleichung, und man findet die Wurzeln:

$$(20) \quad \left.\begin{matrix} x_1 \\ x_2 \end{matrix}\right\} = \frac{l^5 + m^3 - n^2 \pm \sqrt{(l^5 + m^3 - n^2)^2 - 4\, l^5 m^3}}{2\, l^5}$$

Diese Ausdrücke l, m, n, gleich Null gesetzt, haben eine einfache geometrische Bedeutung. Sie verschwinden bez., wenn η_1 oder η_2 in einen der Puncte des Kegelschnittes $A = o$ rückt, für welche

$$f(\eta) = o, \text{ resp. } H(\eta) = o, \text{ oder } T(\eta) = o, \left(\eta = \frac{A_2}{A_0} = -\frac{A_0}{A_1}\right)$$

sie stellen daher das Aggregat der 12, 20, 30 Tangenten dar, welche in diesen Puncten an den Kegelschnitt gezogen werden können. Man schreibt die Gleichungen dieser Tangentenaggregate ohne Weiteres in Function von A_0, A_1, A_2 an, da man die Wurzelpuncte von f, H, T kennt; es gilt, sie durch A, B, C auszudrücken. Zu dem Zwecke beweise ich, dass sie ganze rationale Functionen von A, B, C sind.

Es haben l, m, n die Eigenschaft, ungeändert zu bleiben, wenn man statt A_0, A_1, A_2 die 59 anderen Werthsysteme setzt, welche aus A_0, A_1, A_2 durch die Vertauschungen der Wurzeln hervorgehen. Stellen wir die Aufgabe, alle ganzen rationalen Functionen von A_0, A_1, A_2 zu finden, welche diese Eigenschaft besitzen. Man kennt von Vorneherein drei solche Functionen bez. vom 2ten, 6ten, 10ten Grade, nämlich A, B, C, und ich werde im folgenden Paragraphen (24) noch eine vom 15ten Grade aufstellen, die D heissen mag. Der Kegelschnitt $A = o$ wird von den Curven $B = o$, $C = o$, $D = o$ bezüglich in den Puncten

$$f(\eta) = o,\ H(\eta) = o,\ T(\eta) = o$$

geschnitten. Sei nun

$$G\,(A_0, A_1, A_2)$$

eine beliebige andere Function, welche die gewünschte Eigenschaft hat. So betrachte man das Schnittpunctsystem:

$$G = o,\; A = o.$$

Dasselbe wird bei den 60 Collineationen ungeändert bleiben. Es ist also, nach den früher von mir bewiesenen Sätzen (Annalen IX. p. 195), darstellbar durch das Nullsetzen einer rationalen ganzen Function von f (η), H (η), T (η). Es ist also auch G, abgesehen von Termen, die den Factor A enthalten, eine ganze rationale Function von B, C, D. Aber die Terme, welche den Factor A enthalten, haben selbst wieder dieselbe Eigenschaft, wie G; sie sind also in derselben Weise darstellbar etc. So vorwärts schliessend erhält man, mit Rücksicht auf die zwischen f^5, H^3, T^2 bestehende lineare Relation, den Satz, der die auf l, m, n bezügliche Behauptung als Corollar einschliesst: Eine Function $G\,(A_0, A_1, A_2)$ der geforderten Eigenschaft ist, wenn gerade, eine ganze rationale Function von A, B, C, wenn ungerade, so hat sie den Factor D und besteht übrigens wieder aus einer ganzen rationalen Function von A, B, C.

Man setze jetzt also l, m, n gleich ganzen rationalen Functionen von A, B, C von der zwölften, zwanzigsten, dreissigsten Ordnung in A_0, A_1, A_2. Die zugehörigen numerischen Coëfficienten bestimme man, ihrem Verhältnisse nach, durch Vergleich mit den betr. in A_0, A_1, A_2 von Vorneherein hergestellten Tangentenproducten. Die absoluten Werthe der Coëfficienten gewinnt man sodann, indem man A_0, A_1, A_2 auf den Kegelschnitt $A = o$ rücken lässt, so dass η_1 und η_2 zusammenfallen. Auf diese Weise findet man:

$$(21)\quad \begin{cases} l = 12^{\frac{2}{5}}\,(B^2 - AC + 128\,A^3\,B) \\[4pt] m = \dfrac{1}{12^{\frac{12}{5}}}\Big(C^2 + 2^6\cdot 75\;AB^3 + 2^6\cdot 35\,A^2BC + 2^{11}\,125\,A^4\,B^2 \\ \qquad - 2^{12}\cdot 13\cdot A^5C - 2^{17}\cdot 5\cdot A^7B + 2^{20}\cdot A^{10}\Big) \\[4pt] n = \frac{1}{144}\begin{vmatrix} 12B+7488A^3 & 300AB+43200A^4 & -C+1220A^2B \\ & & -1216A^5 \\ 240AB+ & -C+1280A^2B & 12B^2+5AC+1376. \\ 5760A^4 & +36224A^5 & A^3B-1408A^6 \\ -C+1220A^2. & 12B^2+7476A^3B & 240AB^2+5A^2C- \\ B-1216A^5 & -7488A^6 & 580A^4B+11840A^7 \end{vmatrix} \end{cases}$$

Setzt man diese Ausdrücke für l, m, n in (20) ein, so hat man die Werthe von x_1 und x_2 und berechnet aus ihnen, nach (12) und (2), η_1 und η_2. Aus η_1 und η_2 aber setzen sich A_0, A_1, A_2 zusammen, wie oben angegeben.

§. 5. Das Formensystem eines Ikosaeder's und einer quadratischen Form.

Die Betrachtungen und Rechnungen der §. 3, 4 sind einer Formulirung fähig, die ich bei der diessmaligen Darstellung vermied, die ich aber hier zum Schlusse noch auseinander setzen will, da durch dieselben das Bildungsgesetz der benutzten Ausdrücke deutlich wird. Man übertrage nämlich, nach einem bekannten Principe, die Ueberlegungen von der ternären Ebene auf das binäre Gebiet (η), dessen Träger der Kegelschnitt $A = 0$ ist. So wird der Punct A_0, A_1, A_2 ersetzt durch eine quadratische Form

$$(22) \qquad \psi = A_1\,\eta^2 + 2\,A_0\,\eta - A_2$$

(die, gleich Null gesetzt, eben η_1 und η_2 zu Wurzeln ergibt). Die Wurzeln der allgemeinen Resolvente sechsten Grades, II, haben dann, wie die Gleichungen (13) zeigen, folgende Bedeutung: sie sind die Quadrate der simultanen Invarianten, die sich auf ψ und resp. die sechs quadratischen Factoren φ (15) von f beziehen. Daher sind auch die A, B, C Invarianten von ψ und f. In der That, A ist die Determinante von ψ, und man findet durch Ausrechnung:

$$(23)\begin{cases} B = -\,(f,\ \psi^6)_{12} + \frac{16}{21}\cdot A^3 \\ C = -\,(H,\ \psi^{10})_{20} + \dfrac{1024\ A^5}{11.21} - \dfrac{160}{17}\cdot A^2\cdot(f,\ \psi^6)_{12}. \end{cases}$$

Dass hier die Invarianten $(f,\ \psi^6)_{12}$ und $(H,\ \psi^{10})_{20}$ als Ausdrücke erscheinen, die sich nicht ändern bei den 60 Substitutionen, denen A_0, A_1, A_2 unterworfen werden, liess sich von Vorneherein einsehen. Denn die 60 quadratischen Formen, welche bei diesen Substitutionen an Stelle von ψ treten, sind eben diejenigen, welche aus ψ hervorgehen, wenn man die Bewegungen ausführt, die das Ikosaeder f mit sich zur Deckung bringen. Aber dabei können sich die rationalen Invarianten von ψ und f nicht ändern; also haben alle solche Invarianten die Eigenschaft, zu den im vorigen Paragraphen studirten

Functionen G zu gehören. Hierdurch gewinnt man umgekehrt die bereits verwerthete Function fünfzehnten Grades:

(24) $$D = (T, \psi^{15})_{30},$$

ausserdem aber den Satz, dass sich die rationalen, ganzen Invarianten von p und f geradezu mit den Functionen G decken, insbesondere also: dass alle solche Invarianten (f immer in kanonischer Form gedacht), eventuell nach Abtrennung eines Factor's D, rationale ganze Functionen von A, B, C sind. — Endlich die Ausdrücke l, m, n sind nichts Anderes, als die Resultanten von ψ bez. mit f, H, T, deren Zusammensetzbarkeit aus niederen Bildungen bekannt ist. —

Im Vorstehenden habe ich nur erst die Resolventen sechsten Grades betrachtet, deren Zusammenhang mit der Ikosaedergleichung durch meine früheren Arbeiten angedeutet war. Ich werde bei der nächsten Gelegenheit eine analoge sehr einfache Methode vorlegen, um eine beliebige Gleichung fünften Grades zu lösen. Sind $x_0, x_1, \ldots x_4$ die Wurzeln der Gleichung fünften Grades und ist $\Sigma x = o$, $\Sigma x^2 = o$, so wird

$$\frac{x_0 + \varepsilon x_1 + \varepsilon^2 x_2 + \varepsilon^3 x_3 + \varepsilon^4 x_4}{x_0 + \varepsilon^2 x_1 + \varepsilon^4 x_2 + \varepsilon x_3 + \varepsilon^3 x_4}$$

durch eine Ikosaedergleichung bestimmt, deren Parameter, von einer Quadratwurzel abgesehen, rational ist.

Sur quelques formes binaires.

Par

M. F. Brioschi.

(Aus einem Briefe an Herrn F. Klein, vorgelegt am 13. November 1876.)

1°. Les formes binaires $f(\xi_1, \xi_2)$ du troisième ordre et d'ordre n pair pour lesquelles on a $\frac{1}{2}(ff)^4 = o$ identiquement, sont de deux catégories. Pour la première en posant:

$$\frac{1}{2}(ff)^2 = h, \qquad 2(fh) = \Theta$$

on a la rélation:

$$(1) \qquad \alpha f^k + 4h^3 + \Theta^2 = o$$

α étant un invariant de f, et k un nombre entier. Evidemment les ordres de h, Θ étant $2(n-2)$, $3(n-2)$ on doit avoir:

$$nk = 6(n-2)$$

par conséquent

$$k = 2, 3, 4, 5$$

$$\text{pour} \quad n = 3, 4, 6, 12.$$

Pour les formes de la seconde catégorie corréspondantes aux autres valeurs de n on a:

$$(2) \qquad 4h^3 + \Theta^2 = o.$$

Soient pour $n = 3$, δ le discriminant de la forme cubique; pour $n = 4$, g_3 l'invariant cubique de la forme biquadratique; pour $n = 6$, 12, A l'invariant quadratique: la rélation (1) devient dans ces cas:

$$\delta f^2 + 4h^3 + \Theta^2 = o, \qquad g_3 f^3 + 4h^3 + \Theta^2 = o$$

$$\tfrac{1}{18} A f^4 + 4h^3 + \Theta^2 = o, \qquad \tfrac{7}{6} A f^{10} = 3^4 . 4^2 . 5^2 (4h^3 + \Theta^2)^2$$

et pour les cas de la seconde catégorie on a l'invariant quadratique $A = \frac{1}{2}(ff)^n = o$ *).

2°. Supposons dans la rélation (1) $z = \frac{\xi_1}{\xi_2}$, en posant:

---

*) J'ai obtenu ces résultats par la théorie des formes associées, mais on peut aussi les déduire des formules données par Mr. Wedekind dans son — Studien im binären Werthgebiet. — Carlsruhe — 1876.

(3) $$x = -\frac{4h^3}{f^k}$$

on aura:

(4) $$\frac{\Theta^2}{f^k} = x - \alpha.$$

Or l'équation (3) nous donne:

$$x' = 4\,\frac{h^2}{f^{k+1}}\,(khf' - 3fh')$$

étant $x' = \frac{dx}{dz}$, $f' = \frac{df}{dz}\ldots$; ou en considérant qu'on a pour Θ:

$$\Theta = 2(fh) = \frac{1}{n(n-2)}\,[2(n-2)\,hf' - nfh']$$

on aura pour la valeur supérieure de k:

$$x' = 12(n-2)\,\frac{h^2\Theta}{f^{k+1}};$$

ou à cause des rélations (3) (4):

$$x' = 6(n-2)\left(\frac{x^2}{2}\right)^{\frac{1}{3}}\;\frac{\sqrt{x-\alpha}}{f^{\frac{2}{n}}}.$$

On a donc pour les formes de la première catégorie qu' à la rélation rationnelle

$$xf^k + 4h^3 = o$$

corrésponde l'équation différentielle:

(5) $$\frac{dz}{dx} = C\,\frac{f^{\frac{2}{n}}}{x^{\frac{2}{3}}\sqrt{x-\alpha}} \quad \text{étant} \quad C = \frac{1}{2^{\frac{2}{3}}\cdot 3(n-2)}$$

et l'on a pour les intégrales de la forme:

$$n = \int \frac{dz}{f^{\frac{2}{n}}}$$

la propriété indiquée par Mr. Schwarz.

Or en posant avec vous:

$$\frac{2\,\frac{dz}{dx}\,\frac{d^3z}{dx^3} - 3\left(\frac{d^2z}{dx^2}\right)^2}{2\left(\frac{dz}{dx}\right)^2} = [z]_x$$

on déduit de la supérieure (5):

$$[z]_x = \frac{2}{n^2}\,\frac{1}{f^2}\left(\frac{dz}{dx}\right)^2 [n f f'' - (n-1) f'^2] + \frac{4}{9x^2} + \frac{3}{8(\alpha - x)^2} + \frac{1}{3x(\alpha - x)}$$

mais on a:

$$h = \tfrac{1}{2}(ff)^2 = \frac{1}{n^2(n-1)} [n f f'' - (n-1) f'^2]$$

et:

$$\frac{h}{f^2}\left(\frac{dz}{dx}\right)^2 = \frac{1}{36(n-2)^2} \cdot \frac{1}{x(\alpha - x)}$$

par conséquent:

$$[z]_x = \frac{4}{9x^2} + \frac{3}{8(\alpha - x)^2} + \frac{6(n-2)^2 + n - 1}{18(n-2)^2} \cdot \frac{1}{x(\alpha - x)}$$

ou:

$$(6) \qquad [z]_x = \frac{1-\lambda^2}{2x^2} + \frac{1-\nu^2}{2(\alpha - x)^2} - \frac{\lambda^2 - \mu^2 + \nu^2 - 1}{2x(\alpha - x)}$$

étant:

$$\lambda = \frac{1}{3}, \quad \mu = \frac{1}{k}, \quad \nu = \frac{1}{2}.$$

Soit x fonction d'une autre variable y, on a la formule de transformation:

$$(7) \qquad [z]_y = [x]_y + [z]_x \left(\frac{dx}{dy}\right)^2$$

en conséquence si $x = \alpha y$ on déduira de la (6) l'équation différentielle:

$$(8) \qquad [z]_y = \frac{1-\lambda^2}{2y^2} + \frac{1-\nu^2}{2(1-y)^2} - \frac{\lambda^2 - \mu^2 + \nu^2 - 1}{2y(1-y)}$$

dont l'équation intégrale sera:

$$\alpha y f^k + 4h^3 = o$$

étant:

$$k = 6\,\frac{n-2}{n}, \quad \lambda = \frac{1}{3}, \quad \mu = \frac{1}{k}, \quad \nu = \frac{1}{2}$$

et $n = 3, 4, 6, 12$. C'est votre résultat sauf le cas $n = 3$.

Pour les autres valeur de n étant $\alpha = o$ on déduit d[e] l'équation (6):

$$[z]_x = \frac{k^2 - 1}{2k^2} \cdot \frac{1}{x^2}$$

équation différentielle dont l'intégrale:

$$xf^k + 4h^3 = o$$

est irrationelle. Mais si l'on suppose mk nombre entier, et l'on fait $x = y^{\frac{1}{m}}$ on aura pour la formule de transformation (7), l'équation différentielle:

$$[z]_y = \frac{m^2k^2-1}{2m^2k^2} \cdot \frac{1}{y^2}$$

ou l'équation (8) dans laquelle:

$$\lambda = \mu = \frac{1}{mk}, \quad \nu = 1$$

et l'équation intégrale deviendra:

$$yf^{mk} = (-1)^m \cdot 4^m \cdot k^{3m}$$

expression rationelle si 3m nombre entier.

3°. Soit $f(\xi_1, \xi_2)$ une forme biquadratique quelconque, et g_2 son invariant quadratique; on a comme il est connu:

$$\Theta^2 + 4h^3 - g_2f^2h + g_3f^3 = o.$$

En posant:

$$x = -\frac{h}{f}$$

et $z = \frac{\xi_1}{\xi_2}$ on obtient:

$$\frac{dz}{dx} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{f(z)}}{\sqrt{\varphi(x)}}, \quad \varphi(x) = 4x^3 - g_2x - g_3.$$

En opérant comme ci-dessus on arrive à l'équation différentielle:

$$[z]_x = 2q - \tfrac{1}{2} p^2 - \frac{dp}{dx}$$

étant:

$$p = \tfrac{1}{2} \frac{\varphi'(x)}{\varphi(x)}, \quad q = -\tfrac{1}{32} \frac{\varphi''(x)}{\varphi(x)}$$

et l'équation intégrale sera:

$$xf + h = o.$$

Or si $g_2 = o$ en posant:

$$y = \frac{4x^3}{g_3}$$

on rétombe sur l'equation (7) dans laquelle $\lambda = \mu = \frac{1}{3}, \nu = \frac{1}{2}$; et si $g_3 = o$ on obtient:

$$[z]_x = \tfrac{3}{8} \frac{g_2(12x^2+g_2)}{x^2(4x^2-g_2)^2}.$$

De cette équation en posant:

$$y = \frac{4x^2}{g_2}$$

on arrive après quelques réductions à l'équation differentielle (7) dans laquelle:

$$\lambda = \tfrac{1}{4},\ \mu = \nu = \tfrac{1}{2}$$

et dont l'équation intégrale sera:

$$g_2 f^2 y - 4h^2 = o.$$

En général pour les formes d'ordre pair pour lesquelles $(fh)^4 = o$ on a la rélation:

$$\alpha f^2 h^k = 4h^3 + \Theta^2$$

étant $k = 2\,\dfrac{n-3}{n-2}$ et $\alpha = A^{\frac{2}{n-2}}$. Pour $n = 6, 8 \ldots.$ on a:

$$A^{\frac{1}{2}} f^2 h^{\frac{3}{2}} = 4h^3 + \Theta^2,\ A^{\frac{1}{3}} f^2 h^{\frac{5}{3}} = 4h^3 + \Theta^2.$$

Cela posé on démontre facilement que l'équation algébrique irrationnelle (sauf pour $n = 4$)

$$\alpha f^2 y - 4h^{\frac{n}{n-2}} = o$$

est l'intégrale de l'équation différentielle (8) où

$$\lambda = \frac{1}{n},\ \mu = \nu = \frac{1}{2}.$$

Je pourrais ajouter d'autres exemples mais la méthode est assez éclaircie par les cas supérieurs.

Die Gehörwerkzeuge der Mollusken in ihrer Bedeutung für das natürliche System derselben.

Von

Hermann von Ihering.

(Vorgelegt am 4. December 1876.)

Capitel I.

Bedeutung der Gehörwerkzeuge der Mollusken für deren Systematik. Verhalten des Hörnerven. Physiologie des Hörens. Kritik des biogenetischen Grundgesetzes.

Die im Folgenden, besonders im zweiten Capitel mitgetheilten Untersuchungen, die sich namentlich auf die Gehörorgane von Muscheln beziehen, sind im Herbste dieses Jahres in der vortrefflich eingerichteten und verwalteten k. k. österreichischen zoologischen Station in Triest angestellt. Bei der Beschaffung und Bestimmung des Untersuchungsmateriales hatte ich mich der freundlichen Hülfe der Herren Dr. E. Graeffe, Inspektor der zoologischen Station, und Prof. Stossich zu erfreuen, denen hier meinen aufrichtigen Dank auszusprechen mir eine angenehme Pflicht ist.

Schon mehrfach sind Versuche gemacht worden, die Gehörorgane der Mollusken für die Systematik zu verwenden. Dass dies nur in sehr beschränktem Masse geschehen kann, zeigen die von mir mitgetheilten Fälle, wo innerhalb einer Gattung ein Theil der Arten Otoconien, ein anderer Theil Otolithen besitzt.

Wenn dennoch die Gehörsteine für die Ermittlung des natürlichen Systemes nicht ohne besonderes Interesse sind, so liegt die ihnen zukommende Bedeutung daher mehr in den für die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Abtheilungen aus nen abzuleitenden Folgerungen. Die vorliegende Abhandlung thält die weitere Ausführung und Begründung eines schon in einem Werke über das Nervensystem der Mollusken [1]) kurz

1) H. v. Jhering, Vergleichende Anatomie des Nervensystemes und ylogenie der Mollusken. Leipzig. W. Engelmann 1876. p. 18.

berührten Punktes. Bei dem Versuche, durch ausgedehnte vergleichend anatomische Untersuchungen für die Systematik derselben eine zuverlässigere Grundlage zu schaffen, wie die bisherige, konnte ich natürlich ebensowenig die Absicht hegen, in erster Linie das Nervensystem zu verwenden, wie ich andererseits die vorwiegende Betonung der Schale und der Radula, wie sie den zur Zeit geltenden systematischen Eintheilungen zu Grunde liegt, gut heissen konnte; es ergab sich vielmehr die Nothwendigkeit, so weit als möglich alle Organsysteme heranzuziehen. Unter den in dieser Hinsicht beachtenswerthen Theilen traten mir unter anderen namentlich die Gehörorgane entgegen, und es ist eben der Zweck dieser Abhandlung, die Bedeutung der Gehörwerkzeuge der Mollusken für deren Systematik zu discutiren.

Schon seit einiger Zeit ist man, namentlich durch den um die Malacologie so verdienten Adolf Schmidt sowie neuerdings durch Macdonal darauf aufmerksam geworden, dass die Gehörorgane der Mollusken, die Otocysten, wie man sie nach dem Vorschlage von Lacaze-Duthiers[1]) zu nennen pflegt, für die Systematik einige werthvolle Resultate liefern. Die Otocysten sind bei den uns hier beschäftigenden Thieren überall hohle, dünnwandige Blasen, deren innere freie Fläche ein einschichtiges mit Cilien besetztes Epithel trägt, und welche durch den Hörnerven mit dem Cerebralganglion in Verbindung stehen. Der feinere Bau der Wandung des Gehörorganes und das Verhalten der Nervenendigungen wird uns hier nicht interessiren, denn für die Systematik wichtig sind lediglich die im Innern der mit Flüssigkeit erfüllten Otocyste schwebenden wesentlich aus kohlensaurem Kalke bestehenden Gehörsteine. Dieselben bieten in ihrer Gestalt, Zahl, Grösse etc. vielfache Differenzen, namentlich aber sind es zwei verschiedene Kategorieen, in welche dieselben fast ausnahmslos sich einreihen lassen. Entweder nämlich enthält die Otocyste einen einzigen grossen kugelrunden Otolithen, oder sie ist mit zahlreichen, kleinen Gehörsteinchen, sog. Otoconien, erfüllt. Es giebt nur sehr wen Gattungen (z. B. Scalaria, Pleurophyllidia), bei welchen ein Th

1) H. de Lacaze-Duthiers, „Otocystes ou capsules auditives Mollusques gastéropodes.“ Arch. de zool. exp. et gén. p. H. de Lac Duthiers Tom. I. Paris 1872. p. 112.

der Arten Otoconien, die anderen Otolithen besitzen. In der Regel zeigen die Gattungen einer Familie das gleiche Verhalten, ja es giebt zahlreiche grosse, sehr artenreiche Gruppen des Systemes, bei welchen ausschliesslich eine der beiden Formen von Hörsteinen angetroffen wird. Diese verschiedenen zwei Typen dürfen nicht auf einander bezogen werden, in der Weise etwa, dass der Otolith ein Conglomerat von Otoconien wäre, oder letztere Theile eines zu Grunde gegangenen Otolithen. Dagegen spricht zunächst die Gestalt des Otolithen, welche ganz regelmässig ist, und an welcher concentrische Schichtung auf das successive Wachsthum durch äussere Anlagerung neuer feiner und gleichmässiger Lagen hinweist. Andererseits zerfällt der Otolith, wenn er gedrückt wird, nicht in Stücke, die den Otoconien sich vergleichen liessen, sondern es lösen sich grössere Stücke meist durch radiäre Zerklüftung ab. In demselben Sinne sprechen auch die weiteren Beobachtungen, dass manche Schnecken im Embryonalleben einen Otolithen haben, welche im erwachsenen Zustande Otoconien besitzen, wobei denn der Larvenotolith späterhin entweder zu Grunde geht, oder doch im Wachsthume zurückbleibt. Am schlagendsten ist der seltene, bis jetzt nur bei Saxicava nachgewiesene Fall, dass im erwachsenen Thiere sich neben dem grossen Otolithen noch eine Anzahl von Otoconien in der Otocyste finden. Dieser Fall ist jedoch bis jetzt einzig, indem bei den Pteropoden, wo der Larvenotolith auch nach dem Auftreten von Otoconien während der Metamorphose noch bestehen bleibt, derselbe nicht mehr wesentlich an Grösse zunimmt. Bei den Pteropoden besteht übrigens nach Fol[1]) auch in der Art ein Gegensatz zwischen den Otoconien und dem Otolithen, dass erstere einfach als krystallinische Niederschläge in der Gehörflüssigkeit entstehen, während jener als ein besonderer sich weiterhin ablösender Auswuchs der Wandung des Gehörorganes entsteht, der also jedenfalls eine Grundlage von organischer Substanz enthält, in dem Sinne wie die Calcosphaeriten Harting's. Wenn ich dagegen selbst noch kürzlich im Anschlusse an A. Schmidt[2]) die Angabe machte,

1) H. Fol, Etudes sur le développement des Mollusques I. Sur le développement des Ptéropodes. Arch. de zool. exp. et gén. p. H. de Lacaze-Duthiers. Tom. IV. 1875. p. 148—150.

2) A. Schmidt, Beiträge zur Malacologie. Berlin 1857. (Nr. 2 p. 54—73. Ueber das Gehörorgan der Mollusken) p. 61.

dass auch bei Melania und Melanopsis sich neben den Otoconien ein Otolith fände, so kann wohl jetzt, angesichts namentlich des bei Saxicava beobachteten Verhaltens, jene Deutung nicht mehr mit Bestimmtheit aufrecht erhalten werden. Denn jener achtfach die Grösse der Otoconien überbietende Otolith der bezeichneten Melaniaden zeigt dieselbe krystallinische Beschaffenheit wie die Otoconien und ist daher wahrscheinlich nur ein etwas grösseres Exemplar der Otoconien. Finden sich doch, wie man sich leicht überzeugen kann, auch in der Grösse der Otoconien überall innerhalb derselben Otocyste Differenzen, welche wohl darin ihre Erklärung erhalten, dass die Otoconien von kleinsten Anfängen an bis zu einer bestimmten nie sehr bedeutenden Maximalgrösse wachsen. Die Grösse der Otoconien schwankt meist zwischen 0,002 – 0,07 Mm.

Schon aus den bisher gemachten Angaben geht hervor, dass die Beschaffenheit der Gehörsteine keine spezifischen Charaktere liefert, dass vielmehr nur die Differenzen in's Auge zu fassen sein werden, welche sich in dieser Hinsicht zwischen verschiedenen Familien, Ordnungen u. s. w. nachweisen lassen. Namentlich Schmidt hat versucht, auch die Form der Otoconien in systematischer Hinsicht zu verwenden, und er hat mit Recht den wichtigen Unterschied hervorgehoben, der darin sich ausspricht, dass die Otoconien entweder von runder oder ovaler Gestalt sind, oder krystallinische Form besitzen. Bemerkenswerth ist auch der Umstand, dass die Otoconien häufig einen centralen verschiedengestaltigen Kern, vermuthlich von organischer Substanz enthalten. Allein irgend welche nennenswerthen, constanten und typischen Merkmale lassen sich doch von der Beschaffenheit der Otoconien bis jetzt nicht ableiten, so dass im Folgenden darauf nicht weiter Rücksicht genommen werden soll.

Das allgemeinere Interesse, welches die Gehörsteine in systematischer Hinsicht darbieten, liegt nicht in ihrer Beschaffenheit, sondern in dem Verhalten, welches die verschiedenen Familien, Ordnungen etc. hinsichtlich des Besitzes von Otoconien oder von Otolithen aufweisen. Um diesen Punkt genauer erörtern zu können, wird es nöthig, dass ich zuvor in kurzen Zügen ein Bild gebe von der Phylogenie und dem natürlichen Systeme der Mollusken, wie es nach meinen in dem oben angezogenen Werke niedergelegten Untersuchungen sich darstellt. Es hat sich durch dieselben nämlich ergeben, dass die Gastro-

poden, die bisher anatomisch zu wenig bekannt waren, keine natürliche Klasse bilden, dass vielmehr in ihnen zwei ganz verschiedenartige Gruppen enthalten sind. Von ihnen enthält die eine, meine Arthrocochlides, die Prosobranchia Miln. Edw. mit Ausschluss der Chitoniden, aber mit Einbegriff der Heteropoden. Von ihnen haben die niedersten Formen wie die Haliotiden und die Fissurelliden noch die Bauchganglienkette der Gliederwürmer, aus welcher durch secundäre Verschmelzung die Pedalganglien der höherstehenden Gattungen hervorgegangen sind. Die zweite innerhalb der „Gastropoden" bestehende mit jenen in keiner Weise verwandte Gruppe sind meine Platycochlides. Sie enthalten die Ichnopoden (= Opisthobranchia Miln. Edw. + Pulmonata), die Pteropoden und Cephalopoden. Die Platycochliden führen durch die niedersten Ichnopoden, die Nudibranchien Cuviers zu den Turbellarien, von denen sie abstammen. Die nunmehr noch übrig bleibenden beiden Classen der „Mollusken", die Acephalen und die Solenoconchen stehen in nahen Beziehungen zu den Arthrocochliden. Sie stammen mit ihnen von gemeinsamen Vorfahren ab, von Würmern, welche in den Amphineuren noch in der Lebewelt, wenn auch dürftig vertreten sind. Die Amphineuren enthalten die Chitoniden, Neomeniaden und Chaetodermata. Letztere waren bisher zu den Gephyreen gestellt, unter welchen sich wahrscheinlich noch weitere Amphineuren befinden werden.

Es hat sich nun gezeigt, dass in diesen verschiedenen Gruppen überall die niederst stehenden Familien mit Otoconien, die höherorganisirten mit Otolithen ausgerüstet sind [1]). Hiervon machen nur die Sacoglossen eine Ausnahme, welche eben so wie die ihnen nahestehende Protocochlidenfamilie der Rhodopiden den Otolithen besitzen. Diese bezeichneten Ichnopoden stellen, wie auch die übrigen Organisationsverhältnisse darthun, eine besondere, von den übrigen Ichnopoden unabhängig, aus Turbellarien hervorgegangene Formenreihe dar. Auf sie wie überhaupt auf die Platycochliden wollen wir zunächst nicht genauer eingehen, indem es vor allem

1) Dieser Umstand lässt den neuerdings durch Simroth (Zeitschr. f. iss. Zool. Bd 26. 1876. p. 286) unternommenen Versuch, den kugeligen)tolithen der Otocyste und die Linse im Auge für homologe Gebilde zu erlären, als einen wenig glücklichen erscheinen.

die Arthrocochliden, Solenoconchen und Acephalen sind, welche hier unser Interesse besonders in Anspruch zu nehmen geeignet sind.

Die nahe Verwandtschaft der Dentalien mit den Acephalen ist, namentlich durch die Untersuchungen von Lacaze-Duthiers sicher gestellt. Andererseits aber ist es auch bekannt, dass dieselben namentlich im Besitze der Radula, Merkmale darbieten, welche sie als ein Bindeglied zwischen Arthrocochliden und Acephalen erscheinen lassen. Dass solche Zwischenformen existirt haben müssen oder noch existiren, geht aus der vergleichenden Anatomie hervor. Ich erinnere hier nur daran, dass die merkwürdige Durchbohrung des Herzens durch den Mastdarm, welche bei so vielen Muscheln angetroffen wird, auch noch bei den niedersten Arthrocochliden — den Rhipidoglossen — sich findet, im übrigen Thierreiche aber nirgends weiter besteht. Es ist bemerkenswerth, dass diese Uebereinstimmung sich seitens der Arthrocochliden nur auf die tiefststehenden und mithin den Acephalen noch am meisten verwandten Gattungen bezieht. Indem ich hinsichtlich der weiteren Ausführung dieses Gegenstandes auf mein citirtes Werk verweise, wende ich mich gleich zur Besprechung der Gehörwerkzeuge. Es hat sich herausgestellt, dass bei den Arthrocochliden und zwar in beiden Klassen, den Chiastoneuren sowohl wie den Orthoneuren, die niedersten Formen in der Otocyste Otoconien enthalten. Der Beweis dafür, soweit er nicht schon früher erbracht worden, wird im 2. Capitel dieser Abhandlung geliefert werden. Ebenso haben nun die Solenoconchen (Dentalium) Otoconien. Wenn nun diese Uebereinstimmung wirklich auf Verwandtschaft, d. h. auf gemeinsame Abstammung zu beziehen ist, so müssen auch die niedersten, d. h. den phylogenetischen Vorfahren noch am nächsten stehenden Muscheln in den Otocysten Otoconien tragen. Diese Folgerung hatte ich früher schon dargelegt, allein es fehlte an Beobachtungen, welche eine Prüfung derselben ermöglicht hätten. Die wenigen Beobachtungen, welche vorlagen, bezogen sich alle auf höher stehende Gattungen, d[ie] einen Otolithen besitzen. Dass es überhaupt auch bei den M[u]scheln Gattungen mit Otoconien gebe, war erst an einer Gattun[g] an Pecten, von mir erkannt worden. Als die tieferstehend[en] Familien der Acephalen erscheinen, ganz allgemein gefasst, di[e]jenigen, welche den Byssus besitzen und deren Mantelränd[er]

nicht verwachsen und meist in Siphonen ausgezogen sind, und bei welchen meist auch die Kiemen noch aus einzelnen Stäben, nicht aus „Lamellen" bestehen, wogegen diejenigen Familien, welche Siphonen besitzen, als höherstehende anzusehen sind. Besonders waren es meinen Untersuchungen zu Folge die Mytiliden, Aviculiden und Arcaden, welche den Vorfahren der Acephalen noch am nächsten stehen, und ihnen stehen dann wiederum die von ihnen abzuleitenden Ostreaceen nahe. Von ihnen allen war, wie bemerkt, nur von der letzterwähnten Ordnung eine Gattung, Pecten nämlich, hinsichtlich der Otocysten schon untersucht und da waren allerdings, wie zu erwarten gewesen, Otoconien gefunden worden. Es musste daher ganz besonders wünschenswerth sein, dass diese Lücke ausgefüllt werde und ich benutzte daher einen Aufenthalt an der zoologischen Station in Triest im Herbste dieses Jahres dazu. Es ist mir dabei gelungen, die Zahl derjenigen Gattungen von Muscheln, deren Gehörorgane bekannt sind, von 8 auf 37 zu steigern, und unter den somit von mir hinzugefügten 29 Gattungen befinden sich 11, welche jenen vier tieferstehenden Ordnungen der Acephalen angehören. Bei allen[1]) diesen letzteren 11 Gattungen nun fanden sich Otoconien, ganz so wie es die Speculation gefordert hatte — gewiss das beste Zeugniss für die Richtigkeit derselben, zumal bei den 18, den höherstehenden Ordnungen der Acephalen angehörenden, von mir untersuchten Gattungen überall die Otolithen nachgewiesen wurden.

Ein anderes in phylogenetischer Hinsicht bemerkenswerthes Verhalten bieten die Gehörnerven dar, und das verdient deshalb besonders beachtet zu werden, weil es hinsichtlich der Richtung, in welcher die Phylogenie statt hatte, dasselbe Ergebniss liefert, zu welchem das Studium der Gehörsteine führte. Durch die prächtige Arbeit von Lacaze-Duthiers[2]) über die Otocysten der Gastropoden wurde der Nachweis erbracht, dass der Hörnerv nicht wie bis dahin angenommen wurde, vom Pedalganglion, sondern aus dem Cerebralganglion entspringt. Der Grund für die

---

1) mit Ausnahme nur von der Gattung Leda, auf welche ich weiterhin noch zu sprechen komme.

2) H. de Lacaze-Duthiers „Otocystes ou capsules auditives des Mollusques gastéropodes." Arch. de zool. exp. et gén. p. H. de Lacaze-Duthiers. Tom. I. Paris 1872, p. 97—168 Pl. II—VI.

frühere irrige Annahme liegt in der Lagerung der Otocysten, welche meist weit vom Cerebralganglion entfernt im Fuss mehr oder minder nahe am Fussganglion gelegen sind. Der Hörnerv scheint daher bei nicht hinreichend genauer Untersuchung aus dem Pedalganglion zu entspringen, während er doch in Wirklichkeit nur dicht an ihm vorbeizieht, um dann zwischen den Schlundcommissuren, meist also der Cerebropedalcommissur angelagert zum Cerebralganglion zu verlaufen. Bei den Muscheln findet sich nun ein etwas anderes, aber ähnliches Verhältniss. Es tritt nämlich der Hörnerv in der That vom Pedalganglion ab, allein er entspringt nicht wirklich in diesem Centrum, sondern seine Fasern verlaufen in der Cerebropedalcommissur zum Cerebralganglion. Der Ursprung des Hörnerven vom Pedalganglion wurde von v. Siebold[1]) bei Mya und Cardium, von Duvernoy[2]) bei Cytherea und von mir bei Venus und Artemis erkannt. Die bei den Gastropoden angetroffenen Verhältnisse machen es sehr wahrscheinlich, dass in diesem Ursprunge des Hörnerven kein primäres, sondern ein erst innerhalb der Acephalen erworbenes Verhalten vorliege. Es war daher auf diesen Punkt besonders zu achten und ergab sich dabei wirklich, dass bei den tieferstehenden Familien der Acephalen der Hörnerv einen anderen Ursprung besitzt, indem er entweder noch vom Cerebralganglion oder von der Cerebropedalcommissur entspringt. Genau aus der Mitte der Cerebropedalcommissur entspringt der Hörnerv, wie ich nachgewiesen (l. c. p. 54), bei Pecten opercularis, und ein ganz ähnliches Verhalten bietet er, wie ich in dieser Abhandlung zeigen werde, bei Mytilus edulis dar. Es sind also gerade wiederum Angehörige der tieferstehenden Ordnungen der Acephalen, bei welchen der Gehörnerv dasselbe Verhalten aufweist, welches er bei den Arthrocochliden zeigt, und es ist daher der Uebertritt des Hörnerven auf die Cerebropedalcommissur und schliesslich zum Pedalganglion erst innerhalb der Acephalen zu Stande gekommen. Derartige Verschiebungen der Nervenursprünge an Commissuren sind durch

1) C. Th. v. Siebold. „Ueber ein räthselhaftes Organ einiger Bivalven". Arch. f. Anat. u. Phys. 1838 p. 52.

2) G. L. Duvernoy. „Mémoires sur le système nerveux des Mollusques acéphales lamellibranches ou bivalves." Mém. de l'acad. de sc. de l'Institut de France. Tom. XXIV. Paris 1854 p. 126.

meine Untersuchungen zur vergleichenden Anatomie des Nervensystemes der Mollusken übrigens in weiter Verbreitung, namentlich bei den Ichnopoden nachgewiesen worden. Ebenso wie bei den Acephalen ist es auch bei den Cephalopoden zur Verschiebung des Ursprunges des Hörnerven gekommen, indem derselbe bei Nautilus noch am Cerebralganglion dicht bei dem Sehnerven entspringt, während er bei den Dibranchiaten vom Pedalganglion abtritt, aber wie Owsjannikow und Kowalevsky [1]) nachgewiesen haben, nicht in diesem entspringt, indem seine Fasern in der Cerebropedalcommissur zum Cerebralganglion hinauflaufen. Ebenso endlich liegt auch bei den Ichnopoden die Otocyste ursprünglich auf der Protoganglienmasse auf, d. h. also auf ihrer dorsalen Fläche und erst bei den höherstehenden Gattungen ist sie mit den Pedalganglien zur Fusssohle hinabgetreten. Sehen wir so in den verschiedensten Gruppen der „Mollusken" und unabhängig von einander denselben Prozess vor sich gehen, denjenigen nämlich der Verlegung der Otocyste aus dem Kopfe resp. aus der Nähe des Cerebralganglion nach der Ventralseite hin gegen den Fuss, so wird man sich fragen müssen, ob denn irgendwelche physiologische Verhältnisse existiren, welche die Lage der Otocysten nahe am Fusse als eine besonders günstige erscheinen lassen, und welche daher den Grund angeben für diesen so eigenthümlichen Vorgang. Ein solches Causalmoment glaube ich nun in der Art des Hörens bei den Schnecken anführen zu können. An jeder beliebigen Helix kann man sich leicht davon überzeugen, dass das Thier, wenn überhaupt, so jedenfalls nur in sehr beschränktem Masse die Töne und Geräusche, welche zur Perception gelangen, aus der Luft aufnimmt. Diese Wahrnehmung findet auch in der anatomischen Beschaffenheit der Gehörwerkzeuge ihre Erklärung, indem dieselben weit von der Oberfläche des Körpers entfernt liegen und mit derselben auch in keiner Weise durch Leitungswege [2]), Trommelfelle etc. in Ver-

---

1) Ph. Owsjannikow und A. Kowalevsky. „Ueber das Centralnervensystem und das Gehörorgan der Cephalopoden." Mém. de l'acad. imp. es sc. de St. Petersbourg. VII. Sér. Tom. XI. 1867. No. 3. p. 29.

2) Die Angabe A. Schmidt's von der Existenz eines Gehörganges bei en Gastropoden ist von H. de Lacaze-Duthiers zurückgewiesen worden. chmidt hatte den Hörnerven, in den sich bei Druck die Otoconien von der tocyste aus hineinpressen lassen, für einen nach aussen gehenden Gehörgang ehalten.

bindung stehen. Man wird aber nicht einwenden können, dass es schwer sein müsse zu beurtheilen, ob eine Schnecke einen Ton wahrgenommen habe oder nicht, denn man besitzt gerade bei den Heliciden in den in beständiger Bewegung befindlichen Fühlern ein treffliches Erkennungsmittel für den Grad der Einwirkung äusserer Reize. Bei jeder Berührung, Erschütterung etc. reagirt das Thier mit dem Einziehen der Fühler, und daraus, dass diese oder irgend welche sonstige Erscheinungen bei der Erzeugung von Tönen in der Nähe des Thieres nicht eintreten, folgert, dass die Töne nicht gehört wurden. Dass diese Thiere aber nicht taub sind, lehrt folgender Versuch. Ich nahm, um mir über die Einwirkung der Töne auf Helix pomatia Klarheit zu verschaffen, ein Instrument, das Cello, zu Hülfe. Strich ich nun in unmittelbarster Nähe des Thieres die Saiten fest an, so erfolgte doch keinerlei Reaction des sorglos weiterkriechenden Thieres. Anders jedoch, wenn ich die Schallwellen nicht durch die Luft, sondern durch feste Körper zuleitete. Ich nahm, um jede directe Erschütterung des Thieres zu vermeiden, ein längeres Stück des feinen Kupferdrahtes, mit welchem die C-Seite des Cello umsponnen ist und band ihn an die genannte Saite des Instrumentes fest. Das andere Ende führte ich unter der Fusssohle des Thieres hin, mit welcher es auf einem auf den Tisch gelegten Stücke Papier ruhte. Sobald nun das Thier mit den ausgestülpten Fühlern nach den Seiten hin tastend ruhig weiter kroch, strich ich in Entfernung von ca. 1 M. von dem Thiere die C-Saite fest an. Sofort zog die Schnecke die Fühler rasch ein, um sie bald darauf wieder auszustrecken, bei neuem Streichen aber sogleich wieder einzuziehen. Es dürfte durch dieses Experiment wohl dargethan sein, dass die Heliciden die Töne nicht aus der Luft aufnehmen, sondern durch den Boden, auf dem sie kriechen, zugeleitet bekommen, gleichviel, ob dabei mehr der Ton oder die Erschütterung zur Wahrnehmung gelangt, denn um was anders wie um Erschütterung handelt es sich schliesslich bei der Schallleitung durch feste Körper.

Es bekommen also die mit breiter Fusssohle kriechenden Schnecken aus der Unterlage die Töne zugeleitet, nicht dire aus dem umgebenden Medium [1]), und dieser Umstand erklärt (

1) Das Wasser dürfte sich darin wohl ähnlich verhalten wie die Lu doch wäre diess noch speziell etwa an Lymnaeen zu prüfen. Natürlich i

weshalb die Lagerung der Otocyste in oder auf der Fusssohle eine günstigere ist, wie die im Kopfe. Denn wenn die Leitung des Schalles von der Fusssohle ausgeht, so ist es klar, dass derselbe durch den Widerstand der Gewebe und Eingeweide des Körpers in dem Masse an Intensität verliert, als er sich weiter von der Fusssohle entfernt und es wird daher der betreffende Ton um so deutlicher gehört werden, je näher die Otocyste an der Fusssohle gelegen ist. Es spricht jedenfalls nicht gegen diese Deutung, dass bei derjenigen Gruppe von Schnecken, welche am vollkommensten der pelagischen Lebensweise angepasst ist, und bei welchen daher nicht durch den in eine Schwimmflosse umgebildeten Fuss die Schallwellen zugeleitet werden können, bei den Heteropoden, die Otocysten nicht die Lage in dem durch Verlängerung des Halses weit nach hinten gerückten Fusse beibehalten haben, sondern im Kopfe nahe an der Haut gelegen sind.

Die so gewonnenen Resultate sind in allgemeiner Hinsicht dadurch von Interesse, weil aus ihnen hervorgeht, wie derselbe phylogenetische Prozess in den verschiedensten Abtheilungen des Systemes sich vollziehen kann. Bei den Acephalen sowohl wie bei den Cephalopoden und den Ichnopoden sehen wir die Otocysten bei den niedersten Formen im Kopfe resp. nahe am Cerebralganglion liegen und innerhalb der betreffenden Gruppen nach unten in den Fuss, in die Nähe des Pedalganglion wandern. Ebenso aber wie die Translocation der Otocysten vollzieht sich auch der Vorgang der Ersetzung der Otoconien durch Otolithen in den verschiedensten Abtheilungen selbständig, nämlich bei den Orthoneuren ebensowohl wie bei den Chiastoneuren, bei den Acephalen wie bei den Cephalopoden. Dass dieser Process in den verschiedenen Gruppen unabhängig und selbständig vor sich geht, kann deshalb nicht in Zweifel gezogen werden, weil durch die Annahme von Vererbung nur das Vorhandensein von Otoconien bei den tiefststehenden Familien jeder Abtheilung erklärt werden kann, während die Verdrängung derselben durch die Otolithen erst innerhalb derselben zu Stande kommt. Ich glaube, dass durch die im zweiten Capitel mitgetheilten Thatsachen diese

es klar, dass auch durch das Wasser Schallwellen zugeführt werden, allein es ist wahrscheinlich, dass die Schallleitung durch den Fuss die wichtigere, ausgiebigere sei.

Folgerung in einer so sicheren und ausgedehnten Weise bewiesen wird, dass das Verhalten der Gehörsteine aus diesem Grunde besondere Beachtung verdienen dürfte. Es wird heutzutage noch unendlich häufig der Fehler begangen, dass aus der Uebereinstimmung oder Aehnlichkeit in der äusseren Erscheinung oder dem anatomischen Baue der Thiere direct auf mehr oder minder nahe Verwandtschaft geschlossen wird, indem der Fall nur selten ins Auge gefasst wird, der doch in der That so überaus häufig vorliegt, dass eben die gleiche anatomische Beschaffenheit das Product verschiedenartiger und unabhängig von einander sich vollziehender Vorgänge ist, die schliesslich zu dem gleichen Ergebnisse hinführen. Die vergleichende Anatomie des Nervensystemes der „Gastropoden“ hat dafür schlagende Beispiele aufzuweisen, und zahlreiche andere Fälle habe ich schon in meinem citirten Werke hervorgehoben. Es konnten aber dort die einzelnen Beispiele, unter denen ich namentlich hier noch den Penis der Arthrocochliden hervorheben möchte, nicht eingehend besprochen werden, und es ist das gerade der Grund, weshalb ich ein im Uebrigen so langweiliges Thema wie die Gehörsteine zum Gegenstande ausgedehnter Untersuchungen gemacht und hier unter Vorlegung und kritischer Durchsichtigung des gesammten Beobachtungsmateriales behandele.

Wenn es richtig ist, dass die Otolithen der Chiastoneuren und der Orthoneuren nicht durch Vererbung erlangte, sondern innerhalb dieser beiden Classen selbständig erworbene Bildungen darstellen, dann sind sie auch nicht homolog im strengen Sinne des Wortes, sie sind homöogenetische, nicht homogenetische Gebilde. Bezüglich der letzteren beiden Termini verweise ich auf meine früheren Mittheilungen [1]), in denen ich [2]) die Nothwendig-

1) H. v. Ihering. „Versuch eines natürlichen Systemes der Mollusken“. Jahrbücher d. deutschen Malakozoologischen Gesellschaft. Band III, 1876, p. 109. Sep.-Abd. p. 13 und H. v. Ihering, Nervensystem etc. p. 10.

2) E. Ray-Lankester hat (Annals and mag. of nat. hist. 1876) hierfür die Priorität für sich in Anspruch genommen. So wenig ich sachlich widersprechen kann, so sehr muss ich den hässlichen Verdacht oder Vorwurf zurückweisen, als habe ich schon früher von jener Abhandlung Ray-Lankester's Kenntniss gehabt. Dass bei der Zerlegung des Begriffes der Homologie in zwei andere unter spezieller Berücksichtigung der Genese zwei Autoren unabhängig von einander das gleiche Wort Homogenie bilden konnten, liegt so nahe, dass es schwer verständlich ist, wi

keit nachwies, den Begriff der Homologie in zwei Unterbegriffe zu zerlegen, je nachdem die in Bau und Lagerung entgegentretende Aehnlichkeit zwischen bestimmten Organen bei Angehörigen verschiedener Gruppen des Systemes ihre Erklärung findet in der gemeinsamen Abstammung (Homogenie), oder in selbständiger, durch Anpassung an gleiche Lebensverhältnisse bedingter Entstehung (Homoeogenie). Die Otolithen der Chiastoneuren und der Orthoneuren sind absolut nicht von einander zu unterscheiden, sie sind ganz gleich gebaut, also homoplastisch, dennoch sind sie phylogenetisch unabhängig von einander entstanden, und sie sind daher homöogenetische Theile. Wenn oben als Grund für diese selbständige Entstehung gleichartiger Gebilde in verschiedenen Gruppen des Systemes die Anpassung an gleiche Lebensverhältnisse angeführt wurde, so ist das, wie dieser Fall darthut, keineswegs eine leere Phrase. Denn der Umstand, dass der Otolith in physiologischer Hinsicht den Otoconien gegenüber den höheren Zustand repräsentirt, erklärt es, warum in den verschiedenen Classen bei den höherstehenden Gattungen die Otoconien durch Otolithen ersetzt werden. Dass wirklich der Otolith den günstigeren Zustand repräsentirt, wird

---

Ray-Lankester nicht eher auf diese Vermuthung, als zur Verdächtigung des Diebstahles kommen konnte. Uebrigens würde ich auch, wenn ich jene Abhandlung gekannt hätte, nicht in der Lage gewesen sein, die Termini Ray-Lankester's anzunehmen, da sie nicht das ausdrücken, was unterschieden werden soll. Ray-Lankester unterscheidet homogenetische und homoplastische Organe; das ist aber kein Gegensatz, da sehr häufig gleichbeschaffene, also homoplastische Organe auch gleich entstanden, also zugleich homogenetisch sind. Gerade das ist die eigentliche Homologie im strengeren Sinne des Wortes, die Homogenie, wie ich sie nenne. Es giebt aber auch Organe, die ganz gleich gebaut, also homoplastisch sind, und doch phylogenetisch ganz anders entstanden sind, wie z. B. die Commissuralganglien der Arthrocochliden und der Platycochliden, oder die Lunge von Helix und von Limnaeus. Für solche homoplastische, aber phylogenetisch verschieden entstandene Theile bedarf es einer besonderen Bezeichnung, und diese liegt vor in dem von mir vorgeschlagenen Worte Homöogenie. Wollte man ganz consequent vorgehen, so müsste man auch noch das Verhalten der Ontogenie dabei berücksichtigen, doch liegt dazu bisjetzt keine Nothwendigkeit vor, zumal es auch vorkommt, dass homogenetische Theile ontogenetisch verschieden entstehen, wie z. B. der Mund bei Fusus (nach Bobretzky) das persistirende Prostom ist, bei Nassa aber ein Deutostom, indem jenes nicht persistirt.

Niemand bezweifeln, der durch die Lectüre der Abhandlung von Ranke[1]) über das Gehörorgan der Heteropoden mit den feinen, dort für die Einstellung des Gehörsteines vorhandenen Einrichtungen vertraut ist, welche natürlich als Vorbedingung das Vorhandensein eines Otolithen statt Otoconien voraussetzen.

Noch in einer anderen Hinsicht sind die Gehörwerkzeuge der Mollusken geeignet, ein allgemeineres Interesse uns abzugewinnen. Sie enthalten nämlich einen Beleg dafür, dass die Anwendung des „biogenetischen Grundgesetzes" [2]) für die Ermittlung der Phylogenie in vielen Fällen ein Fehler sein würde. Hinsichtlich der Entwicklung der Gehörwerkzeuge liegen die Verhältnisse nämlich folgendermassen. Alle Mollusken, welche im erwachsenen Zustande Otolithen besitzen, haben denselben von Anfang an in der Otocyste, d. h. schon im Larvenzustande, und besitzen zu keiner Zeit Otoconien. Das ist durch alle einschlägigen Beobachtungen so sichergestellt, dass ich mich nicht dabei aufhalte, zumal auch im speziellen Theile einige Belege gegeben werden. Anders steht es dagegen bei den mit Otoconien versehenen Gattungen. Bei einem Theile derselben entsteht die Otocyste als eine anfangs leere Blase, in der nach und nach die Otoconien sich einstellen und anhäufen. So ist es bei Mytilus nach Loven, bei Paludina nach Leydig, bei Bithynia tentaculata nach Frey[3]) und bei Ampullaria nach Semper. Dagegen giebt es andere Gattungen, bei denen die erwachsenen Thiere Otoconien besitzen, bei welchen die Larve den Otolithen hat und erst später im Verlaufe der Metamorphose die Otoconien auftreten, worauf dann der Larvenotolith verschwindet oder doch an Grösse zurückbleibt. So ist es nach Claparède[4]) bei Neritina fluviatilis und ebenso bei den Pteropoden, hinsichtlich deren

---

1) Zeitschr. f. wiss. Zool. Bd. 25. Suppl. p. 81 und 82.

2) Indem ich mich hier der Haeckel'schen Bezeichnung bediene, entspreche ich nur einem praktischen Bedürfnisse, ohne zu verkennen, dass das Verdienst der Begründung dieses Begriffes, sowie auch desjenigen der Cenogenie und Palingenie Fritz Müller gebührt, der schon klar hervorgehoben, dass auch die Larven der natürlichen Zuchtwahl unterliegen, und dabei Orga gewinnen können, die man sich hüten muss auf Phylogenie zu beziehen.

3) H. Frey. „Ueber die Entwicklung der Gehörwerkzeuge der Moll ken". Arch. für Naturgesch. J. 11, 1845, Bd. I p. 217 ff.

4) E. Claparède. „Anatomie und Entwicklungsgeschichte der Neriti fluviatilis". Arch. f. Anat. u. Phys. 1857 p. 136.

namentlich auf die Angaben Fol's[1]) verwiesen sei. Der umgekehrte Fall, dass Gattungen mit Otolithen in der Jugend Otoconien besässen, ist bis jetzt nirgends constatirt. Es liegen also die Verhältnisse so, dass die mit Otolithen versehenen Gattungen denselben schon als Larven besitzen, dass dagegen die mit Otoconien versehenen Formen in der Ontogenie zum Theil das Stadium der mit dem Otolithen versehenen Otocyste durchlaufen, zum Theil sogleich die Otoconien besitzen. Nach dem biogenetischen Grundgesetze würde hieraus folgen, dass der ursprüngliche Zustand durch die Otolithen vertreten sei, dass dieses Stadium auch von einem Theile der mit Otoconien versehenen Gattungen noch in der Ontogenie wiederholt werde, während bei anderen gleich die Otoconien erscheinen, was also als eine Abkürzung der Vererbung zu bezeichnen wäre, in derselben Art etwa, wie ja auch das Naupliusstadium nicht bei allen niederen Crustaceen durchlaufen wird. Eine solche Folgerung wäre aber entschieden eine verfehlte. Der Umstand, dass die verschiedensten Organsysteme bei den Arthrocochliden und den Acephalen alle zu dem gleichen Resultate drängen, nach welchem solche Gattungen als die niedersten erscheinen, welche Otoconien haben, und der weitere Umstand, dass die so auf morphologischem Wege gewonnenen Resultate in dem paläontologischen Auftreten der betr. Mollusken eine Bestätigung finden, schliesst eine solche Folgerung mit Bestimmtheit aus. Es drängen vielmehr diese Thatsachen zu der Annahme, dass der ursprüngliche Zustand in den Otoconien gegeben war und dass der Otolith anfangs lediglich als Larvenorgan auftrat, welches im Verlaufe der Metamorphose wieder untergieng, oder doch im Wachsthume zurückblieb und functionell durch die Otoconien ersetzt ward. Da aber der Otolith den physiologisch günstigeren, höheren Zustand repräsentirt, so ist es durch die natürliche Zuchtwahl bei zahlreichen Gattungen dahin gekommen, dass der Otolith der Larve auch während der Metamorphose noch beibehalten wurde und an Grösse zunahm. Entweder traten dann neben dem grossen Otolithen noch einige Otoconien auf, wie ein solcher Uebergangsfall noch bei Saxicava vorliegt, oder es kommt gar nicht mehr zur Ausscheidung von Otoconien, indem der Otolith immer mehr an Grösse zunimmt.

---

1) Fol l. c. p. 148 ff.

Die Larven unterliegen bekanntlich ebensowohl der natürlichen Zuchtwahl wie die erwachsenen Thiere. Da die Lebensbedingungen, unter denen erstere leben, meist ganz andere sind, wie diejenigen der letzteren, so kann auch die embryonale Zuchtwahl in ganz anderem Sinne wirken wie die adulte [1]). Werden aber von der Larve Organe erworben, welche auch dem erwachsenen Thiere von Nutzen sein können, so vermag die natürliche Zuchtwahl sich ihrer in der Weise zu bemächtigen, dass dieselben bei der Metamorphose nicht zu Grunde gehen, sondern in das Leben des erwachsenen Thieres mit hinübergenommen werden. Hierin liegt, wie mir scheint, die Erklärung für die Differenzen, welche sich zwischen vergleichender Anatomie und Embryologie bezüglich der Gehörorgane geltend machen, hierdurch auch wird es begreiflich, wie es kommen kann, dass in einer und derselben Gattung ein Theil der Arten Otolithen, die anderen Otoconien besitzen.

Die Beachtung dieses Gesichtspunktes dürfte um so mehr sich empfehlen, als es dadurch gelingen kann, in vielen Fällen eine Scheidung zwischen cenogenetischen und palingenetischen Vorgängen zu erreichen. Denn ähnliche Verhältnisse wie hier bei den Gehörwerkzeugen liegen, wenigstens bei den Mollusken, in zahlreichen Fällen vor. So lehrt die vergleichende Anatomie des Nervensystemes, wie auch der anderen Organsysteme, dass unter den Ichnopoden die nackten, grossentheils schon im Habitus sehr an Turbellarien erinnernden Schnecken die niederststehenden sind, von denen die schalentragenden abstammen. Der Umstand, dass diese Nacktschnecken als Larven eine Schale besitzen, darf daher nicht etwa in dem Sinne einer Ableitung der nackten Schnecken von beschalten verwendet werden, wie das Haeckel [2]) gethan hat, sondern der Fall liegt umgekehrt, indem bei den höheren Gattungen die Larvenschale persistirt, d. h. direct in diejenige des erwachsenen Thieres übergeht. Ein ganz ähnlicher Fall liegt bei den Arthrocochliden und den Muscheln vor. Die letzteren, die Dentalien, einige der niederststehenden Arthrocochliden (Lepetiden) sind ebenso wie diejenigen Würmer, von denen sie alle abstammen, die Amphineuren blind, und dasselbe

1) cf. v. Ihering. Nervensystem p. 18.

2) E. Haeckel. Generelle Morphologie der Organismen. Bd. II. Berlin 1866 p. CII ff.

gilt von den letzteren nahestehenden Gephyrëen und manchen (tubicolen) Anneliden. Sie alle aber haben als Larven zwei Augen am Kopfe. Bei den genannten Würmern, sowie bei den Acephalen [1]) und den Solenoconchen gehen diese beiden Larvenaugen in der Metamorphose zu Grunde, bei den Arthrocochliden aber erhalten sie sich dauernd. Auch hier wäre also die Anwendung des biogenetischen Grundgesetzes, die Ableitung der Muscheln von Würmern, die mit Augen versehen waren, ein Fehler. Möchte dieser gewiss sehr fruchtbare Gesichtspunkt künftig etwas mehr Beachtung finden, dann dürfte es wohl leichter werden, allmählig die jetzt noch bezüglich der Ermittlung der Phylogenie weit auseinandergehenden Meinungen zu einer gewissen Uebereinstimmung zu bringen!

---

1) Die im Mantelrande der Pectiniden u. a. Muscheln gelegenen Augen sind eine besondere, hiermit nicht zu verwechselnde Bildung.

Capitel II.

Specieller Theil.

1. Acephala.

Die Gehörorgane der Muscheln wurden von v. Siebold [1]) entdeckt. v. Siebold hat sie bei folgenden Gattungen aufgefunden: Mya, Tellina, Cardium, Cyclas, Unio, Anodonta. Bei allen enthielt die Otocyste nur einen Otolithen. Seit den Untersuchungen von v. Siebold sind kaum neue Beobachtungen über die Otocysten der Muscheln hinzugekommen. Meines Wissens wurden dieselben nur noch nachgewiesen bei Cytherea Chione L. durch Duvernoy [2]) und bei Teredo durch Deshayes [3]), wo sie wie bei jenen einen Otolithen enthalten.

Angesichts des so geringen Materiales von Beobachtungen musste ich eine Vermehrung derselben mir besonders angelegen sein lassen, und dies gelang mir in Triest in der Weise, dass die Zahl der bezüglich der Gehörorgane bekannten Gattungen von 8 auf 37 gebracht wurde. Eine Besprechung der gewonnenen Resultate soll sich der Mittheilung der Beobachtungen anschliessen. Indem ich mich zur Besprechung der Beobachtungen wende, erwähne ich zunächst noch, dass ich mich in systematischer Hinsicht an die von Carus in dessen Handbuch angenommene Eintheilung halte.

---

1) C. Th. v. Siebold. „Ueber ein räthselhaftes Organ einiger Bivalven." Arch. f. Anat. u. Phys. 1838 p. 49—54, sowie C. Th. v. Siebold. „Ueber das Gehörorgan der Mollusken." Arch. f. Naturg. J. 7. 1841 Bd. I. p. 148—168. Taf. VI.

2) G. L. Duvernoy. „Mémoires sur le système nerveux des Mollusques acéphales lamellibranches ou bivalves." Mém. de l'acad. de sc. de l'Institut de France. Tom. XXIV. Paris 1854 p. 126.

3) Compt. rend. 1846. Tom. 22. Nr. 7. (nach v. Siebold. Vergl Anatomie p. 261.)

1. Ordnung. Pholadacea (Blv.) Stol.

[1. Fam. Pholadidae (Gray) Ad. — 2. Fam. Gastrochaenidae Gray.]

Bei Teredo enthält, wie schon oben hervorgehoben wurde, die von Deshayes entdeckte Otocyste einen Otolithen. —

Bei Pholas dactylus L. fand ich einmal im Fusse eine 0,14 Mm. grosse Otocyste, welche eine nicht sehr beträchtliche Anzahl von Otoconien enthielt. Da ich jedoch der Beobachtung nicht ganz trauen konnte, so suchte ich an frischen Thieren die Otocysten zu finden und dies gelang trotz reichen Materiales nicht. Ich kann daher die obige Angabe, bevor nicht irgend eine bestätigende Beobachtung hinzukommt, nicht für sicher ausgeben, indem die Möglichkeit eines Irrthumes nicht ausgeschlossen ist. Sollte ein solcher aber nicht vorgelegen haben, so würde Pholas ähnlich wie Cerithium unter den Orthoneuren einen Fall darbieten, in dem sich auch bei einer hochstehenden Gattung die Otoconien noch erhalten haben. Doch ist, wie bemerkt, die Beobachtung keine sichere.

2. Ordnung. Myacea Stol.

[1. Fam. Myidae Gray. — 2. Fam. Mactridae Gray. — 3. Fam. Anatinidae Gray. — 4. Fam. Saxicavidae Gray. — 5. Fam. Glauconomyidae (Ad.) Stol. — 6. Fam. Solenidae Ad.]

Mya arenaria L. hat, wie schon v. Siebold zeigte, einen Otolithen in der Otocyste.

Bei Solen vagina L. liegt die Otocyste in der Nähe des Pedalganglion. Sie ist 0,11 Mm. gross und enthält einen 0,036 Mm. grossen Otolithen.

Bei Solecurtus strigilatus L. liegt die Otocyste dicht am Pedalganglion. Sie ist 0,143 Mm. gross und auffallend durch die 0,042 Mm. betragende Dicke ihrer Wand. Sie enthält einen einzigen 0,042 Mm. grossen Otolithen.

Saxicava arctica L. zeigt ein sehr bemerkenswerthes Verhalten. Die Otocysten liegen nahe am Pedalganglion, sind 0,12 Mm. gross und enthalten neben zahlreichen 0,004 Mm. grossen Otoconien noch einen runden oder ovalen Otolithen von 0,022 Mm. Durchmesser. Dieser Befund bezieht sich auf ein nahezu ausgewachsenes Thier. Das gleichzeitige Vorkommen von Otoconien und einem Otolithen ist ein sehr seltenes, und weil es den Ueber-

gang zwischen beiden Gruppen vermittelt, sehr beachtenswerthes.

Bei Corbula gibba Olivi enthält die am Vorderrande des Pedalganglion gelegene Otocyste von 0,08 Mm. Grösse einen einzigen 0,02 Mm. grossen Otolithen. —

Auch Neaera cuspidata Olivi enthält in der Otocyste einen einzigen 0,025 Mm. grossen Otolithen.

3. Ordnung Tellinacea Stol.

[1. Fam. Paphiidae Gray. — 2. Fam. Scrobiculariidae Stol. — 3. Fam. Tellinidae Stol. — 4. Fam. Donacidae Desh. —]

Mesodesma cornea Poli besitzt in der Otocyste einen einzigen 0,04 Mm. grossen Otolithen.

Bei Scrobicularia biperata Schum. liegt die Otocyste, die eine sehr dicke Wandung hat, dicht am Pedalganglion und enthält einen 0,036 Mm. grossen Otolithen. Die Otocyste ist 0,11 Mm. gross.

Bei Donax trunculus L. misst die in der Nähe des Pedalganglion gelegene Otocyste 0,14 Mm. und ihr Otolith 0,036 Mm.

Capsa fragilis L. enthält in der 0,14 Mm. grossen Otocyste einen einzigen 0,036 Mm. grossen Otolithen.

Für die Gattung Tellina hat schon v. Siebold das Vorhandensein nur eines Otolithen angegeben. Welches die von v. Siebold untersuchte Species gewesen sei, muss fraglich erscheinen. Siebold bezeichnete sie als Tellina fragilis. Nun kommt aber Tellina fragilis L., resp. wie sie jetzt heisst Capsa fragilis L. in der Ostsee und speziell bei Königsberg, wo v. Siebold seine Untersuchungen anstellte, nicht vor, und sie ist überhaupt keine der gemeineren häufigeren Arten. Es dürfte daher wohl die von v. Siebold untersuchte Art nicht Capsa fragilis L. sondern eine der vielen in der Ostsee vorkommenden Tellina-Arten gewesen sein, so dass bei Tellina ebenso wie bei Capsa der Otolith sich findet.

4. Ordnung. Veneracea (Ad.) Stol.

[1. Fam. Petricolidae Stol. — 2. Fam. Veneridae Stol. — 3. Fam. Glossidae Stol. — 4. Fam. Cyrenidae Stol. — 5. Fam. Cardiidae Ad. —]

Bei Petricola lithophaga Retz. enthält die in der Basis des rudimentären Fusses dicht am Pedalganglion gelegene Otocyste einen einzigen 0,036 Mm. grossen Otolithen.

Bei Tapes decussatus L. fand ich an einem noch nicht ganz ausgewachsenen Thiere in der Nähe des Pedalganglion die Otocyste. Sie mass 0,064 Mm. und enthielt einen 0,028 Mm. grossen Otolithen.

Für Cyclas hat schon v. Siebold das Vorhandensein eines einzigen Otolithen in der Otocyste angegeben und genau dasselbe gilt von Cardium, wo aber die Otocyste ziemlich weit vom Pedalganglion entfernt liegt.

Venus verrucosa L. besitzt in der 0,1 Mm. grossen Otocyste einen 0,042 Mm. grossen Otolithen. Der Hörnerv konnte zum Pedalganglion verfolgt werden.

Bei Artemis lupinus Poli enthält die Otocyste einen 0,035 Mm. grossen Otolithen. Der Hörnerv entspringt, wenn ich recht sah, hier aus dem Pedalganglion.

Für Cytherea Chione L. macht Duvernoy [1]) die Angabe, dass die vom Pedalganglion aus innervirten Otocysten je einen Otolithen enthalten.

Cypricardia lithophagella Lam. enthält gleichfalls in der 0,09 Mm. grossen Otocyste, welche am Pedalganglion in der Basis des verkümmerten Fusses liegt einen 0,025 Mm. grossen Otolithen.

5. Ordnung. Chamacea Stol.

[1. Fam. Verticordiidae Stol. — 2. Fam. Tridacnidae Brod. — 3. Fam. Chamidae Ad. — 4. Fam. Chamostreidae Stol. —]

Bei Chama gryphoides L. liegt die Otocyste in der Nähe des Pedalganglion in dem rudimentären Fusse. Sie enthält einen einzigen Otolithen. Bei einem jungen Thiere, dessen Schale 25 Mm. gross war, mass er 0,008 Mm. im Durchmesser. Bei einem erwachsenen Thiere fand ich ihn 0,02 Mm. gross, aber an ihm sass noch ein zweiter kleinerer, 0,01 Mm. grosser fest.

Bei Tridacna wurde bisher, auch von L. Vaillant, die Otocyste nicht gefunden.

6. Ordnung. Lucinacea Stol.

[1. Fam. Lucinidae d'Orb. — 2. Fam. Ungulinidae Stol. — 3. Fam. ·elliidae Forb. u. H. — 4. Fam. Galeommidae Gray. — 5. Fam. Soleno-ɿyidae Gray. — 6. Fam. Astartidae Stol. — 7. Fam. Crassatellidae Stol. —]

---

1) Duvernoy, l. c. p. 126.

Von hierhin gehörenden Gattungen habe ich nur untersucht Galeomma und Montacuta. Die Otocyste von Galeomma Turtoni Sow. liegt am Pedalganglion, ist 0,028 Mm. gross und enthält einen einzigen 0,008 Mm. grossen Otolithen. Also auch hierin gleicht das Thier Cyclas, an welche Gattung mich es vielfach erinnert und mit der es, wie ich finde, auch darin übereinstimmt, dass es Zwitter ist.

Bei Montacuta bidentata Mtg. enthält die Otocyste einen 0,014 Mm. grossen Otolithen.

7. Ordnung. Unionacea Stol.

[1. Fam. Unionidae Flem. — 2. Fam. Mutelidae Ad. — 3. Fam. Aetheriidae Ad. —]

Unio und Anodonta haben, wie schon Siebold fand, in der Otocyste nur einen Otolithen.

8. Ordnung. Arcacea Stol.

[1. Fam. Trigoniidae Ad. — 2. Fam. Nuculanidae Ad. — 3. Fam. Nuculidae Ad. — 4. Fam. Arcidae Ad. —]

Bei Arca lactea L. liegt die Otocyste in der Nähe des Pedalganglion in dem dicken basalen Theile des Fusses. Sie ist 0,13 Mm. gross und enthält zahlreiche kleine Otoconien von unregelmässiger Gestalt und ca. 0,003—0,006 Mm. Grösse.

Nucula nucleus L. enthält in der 0,13 Mm. grossen Otocyste zahlreiche Otoconien von rundlicher oder länglicher ziemlich unregelmässiger Gestalt und wechselnder meist 0,002 Mm. betragender Grösse.

Leda pella L. enthält in der Otocyste einen einzigen 0,07 Mm. grossen Otolithen. Es ist diess bis jetzt der einzige Fall, in dem auch bei einer der drei tieferstehenden Ordnungen der Acephalen eine Gattung nachgewiesen wurde, welche statt der Otoconien schon den Otolithen besitzt.

9. Ordnung. Mytilacea Stol.

[1. Fam. Prasinidae Stol. — 2. Fam. Mytilidae Stol. — 3. Fam. Pinidae Stol. — 4. Fam. Aviculidae Swains.]

Bei Mytilus edulis L. liegt die Otocyste in der Nähe de Pedalganglion zwischen den Cerebropedalcomissuren. Ihre Gröss betrug bei einem Thiere, dessen Schalen 15 Mm. lang ware 0,071 Mm. Sie ist mit Otoconien erfüllt. Der Hörnerv konnt

eine Strecke weit zwischen den Commissuren aufwärts verfolgt werden, doch blieb es fraglich, ob er im Cerebralganglion oder in der Cerebropedalcommissur entspringt.

Bei Modiolaria marmorata Forbes liegt die Otocyste in einiger Entfernung von dem zungenförmigen Fusse in der Nähe des vorderen Retractor ganz in die Leber eingebettet, so dass sie nicht leicht zu finden ist. Bei einem jungen halberwachsenen Thiere fand ich sie 0,072 Mm. gross mit zahlreichen Otoconien erfüllt. Bei einem fast ganz ausgewachsenen Thiere von Modiola barbata L. war die Otocyste 0,13 Mm. gross und mit zahlreichen Otoconien von ca. 0,005 Mm. Grösse erfüllt.

Bei einem ausgewachsenen Thiere von Pinna pectinata L. wurde die Otocyste aufgefunden. Sie lag an der Cerebropedalcommissur etwa in der Mitte. Sie ist sehr gross, nämlich 0,26 Mm. und enthält zahlreiche Otoconien von 0,007 Mm. Grösse.

10. Ordnung. Ostreacea Stol.

[1. Fam. Radulidae Ad. — 2. Fam. Pectinidae Ad. — 3. Fam. Spondylidae Ad. — 4. Fam. Placunidae Stol. — 5. Fam. Ostreidae Gray. — 6. Fam. Anomiidae Stol. —]

Bei Lima hians Gm. fand ich an einem nicht ganz erwachsenen Thiere die Otocyste 0,2 Mm. gross. Sie liegt in der Nähe des Pedalganglion in dem oberen die Eingeweide enthaltenden dicken Theile des Fusses. Sie ist, wie die angegebene Zahl erweist, sehr gross und enthält eine sehr grosse Menge von Otoconien, die 0,007 bis 0,014 Mm. gross sind.

Von Pecten opercularis L. habe ich an einer anderen Stelle (Nervensystem p. 54) angegeben, dass die Otocyste zahlreiche Otoconien enthält, und dass der Hörnerv aus der Cerebropedalcommissur entspringt, innerhalb deren dann seine Fasern zum Cerebralganglion hinauf laufen.

Von Spondylus gaederopus L. wurde ein halbausgewachsenes Thier untersucht. Die nahe am Pedalganglion liegende Otocyste war 0,077 Mm. gross und enthielt zahlreiche kleine Otoconien.

Bei Ostrea konnte die Otocyste nicht aufgefunden werden, vermuthlich weil sie beim Mangel des Fusses zwischen den Eingeweiden, namentlich den Lappen der Leber verborgen liegt.

Bei Anomia ephippium L. wurde an einem jungen Thiere die Otocyste gefunden. Sie war 0,04 Mm. gross und enthielt acht 0,003 Mm. grosse und noch einige kleinere Otoconien. Die Otocyste lag zwischen Cerebral- und Pedalganglion.

Von den zehn hier acceptirten Ordnungen waren drei, nämlich diejenigen der Arcacea, Mytilacea und Ostreacea bisher hinsichtlich der Gehörorgane unbekannt. Das war aber um so fataler, als gerade sie nach meinen Ermittlungen als die tiefststehenden anzusehen sind. Bei ihnen durfte daher auch das Vorhandensein der Otoconien vorausgesetzt werden, welches wie die vorstehenden Untersuchungen lehren, in der That statthat. Von den 11 von mir untersuchten Gattungen, die zu diesen drei Familien gehören, haben nicht weniger denn 10 die Otoconien. Die einzige mit Otolithen versehene Gattung ist die zu den Arcaden resp. den Nuculaniden gehörige Gattung Leda. Es zeigt der Fall, dass es auch innerhalb dieser Ordnung schon bei einer, resp. wahrscheinlich bei einigen wenigen Gattungen zur Erreichung der höheren Stufe, der Otolithen, gekommen ist. Aber die überwiegende Mehrzahl dieser Gattungen besitzt die Otoconien. Wenn man erwägt, dass bisher überhaupt bei den Acephalen das Vorkommen von Otoconien noch nicht bekannt war, indem überall nur die Otolithen angetroffen waren, und dass ich trotzdem für die Angehörigen dieser drei Ordnungen das Vorhandensein der Otoconien vorausgesagt, dass dann die Erfahrung diese Annahme in ausgedehntester Weise gerechtfertigt hat, dass bei den höher stehenden Familien hingegen überall oder doch fast [1]) durchgehend nur die Otolithen angetroffen wurden, so wird man wohl kaum umhin können anzuerkennen, dass die von mir hinsichtlich der Phylogenie der Acephalen gemachten Angaben in diesem Befunde eine weitere wichtige Stütze gefunden haben.

2. Arthrocochlides.

Von den Arthrocochliden besitzen, wie schon früher hervorgehoben wurde und hier nachzuweisen ist, die niederststehenden Familien Otoconien, die höherstehenden Otolithen. Das gilt

1) Ausgenommen nur Saxicava, welche im Besitze von Otolithen und Otoconien ein Uebergangsglied darstellt.

sowohl von den Chiastoneuren, wie von den Orthoneuren, wogegen die Heteropoden Otolithen haben. Die letztgenannten stimmen auch darin mit den ihnen nächstverwandten Familien der tänioglossen Orthoneuren überein. Was nun die beiden anderen zuerst erwähnten Classen der Arthrocochliden anbelangt, so ist für eine grössere Anzahl von Familien von verschiedenen Beobachtern in übereinstimmender und auch von mir bestätigter Weise die Beschaffenheit der Gehörsteine richtig erkannt worden, so dass ich mich bei solchen Gruppen kurz fassen werde, indem ich einfach die Angaben von Macdonal [1]) bestätige. Eine genauere Besprechung erfordern dagegen solche Familien, wo nur wenige oder widersprechende Beobachtungen vorliegen, oder wo nahe verwandte Gattungen ungleiches Verhalten aufweisen.

1. Classe: Chiastoneura.

Die Zeugobranchien haben, soweit sie untersucht sind, sämmtlich Otoconien. Ich selbst vermag das für zahlreiche Arten von Fissurella und für Emarginula und Haliotis zu bestätigen. Pleurotomaria ist anatomisch noch nicht bekannt, doch wird darüber, dass sich auch bei ihr Otoconien finden werden, kein Zweifel obwalten können. Auch die Patellen haben Otoconien, ebenso die Trochiden, wie ich für mehrere Arten Turbo und Trochus bestätigen kann. Differenzen im Verhalten der Gehörsteine bestehen innerhalb der Chiastoneuren nur bei den Taenioglossen. Die Familien derselben, welche Otoconien besitzen, sind: die Cyclotacea, Pomatiacea, Paludinidae und zum Theil die Melaniidae. Was zunächst die Cyclotacea betrifft, so ist zwar die Gattung Cyclotus noch nicht untersucht, dagegen Cyclophorus, Pupina und Diplommatina, für welche alle Macdonal [2]) das Vorhandensein von Otoconien nachgewiesen. Bezüglich der Pomatiacea liegt die Beobachtung von A. Schmidt (l. c. p. 62) an Pomatias vor. Dass Paludina Otoconien besitzt, ist lange

1) J. D. Macdonal. „Further Observations on the Metamorphosis of Heteropoda and the Affinities of certain Genera with an attempted Natural Distribution of the principal Families of the Order.“ Transactions of the Linnean Soc. of London. Vol. XXIII London 1862 p. 69—81.

2) J. D. Macdonal. „On the Anatomy of Diplommatina and its Affinity with Cyclophorus and Pupina in the Cyclophoridae.“ An. and mag. of nat. hist. IV. Ser. Vol. 4. London 1869 p. 77—81, Pl. IV.

bekannt, so dass es schwer begreiflich ist, wie Macdonal die Paludiniden unter den mit einem Otolithen versehenen Gattungen (l. c. p. 81) aufführen konnte. Dass Paludina Otoconien hat, ist nie bestritten, fraglich ist allerdings das Verhalten der anderen hierhin gehörenden Gattungen, namentlich von Bithynia. Nach Schmidt (l. c. p. 58) würde diese Gattung den Otolithen besitzen, und Schmidt ist ein in jeder Hinsicht so zuverlässiger Autor, dass in seine Angaben kein Zweifel zu setzen ist. Andererseits hat Frey an den Embryonen von Bithynia tentaculata L. (= Paludina impura Lam.) Otoconien in derselben Weise auftreten sehen, wie es Leydig bei Paludina constatirte. Welche Species Schmidt untersucht hat, ist nicht bekannt, so dass die Annahme, es möchten hier bei den verschiedenen Arten Differenzen obwalten, zunächst am meisten für sich haben dürfte, da kein Fall bis jetzt bekannt ist, wonach eine Schnecke, die erwachsen den Otolithen besitzt, in der Jugend Otoconien hätte. Möglich wäre zwar auch der Fall, dass die Bestimmung der von Frey untersuchten „Paludina impura" eine unrichtige gewesen sei, doch habe ich zu dieser Vermuthung deshalb keinen Anlass, weil bei Göttingen, wo Frey die betr. Untersuchungen anstellte, in der That wohl Bithynia, nicht aber Paludina vorkommt. Es wird daher hier erst durch erneute Untersuchungen Klarheit gewonnen werden können, wobei auch die Hydrobien nicht ausser Acht zu lassen sind, für welche Schmidt's Angaben im Widerspruch stehen mit denen von Moquin-Tandon. Freilich hat Schmidt (l. c. p. 58) es sehr wahrscheinlich gemacht, dass hier ein Beobachtungsfehler von Moquin-Tandon vorliege.

Was endlich die Melaniiden betrifft, so hat Schmidt (l. c. p. 61) sie zu den mit Otoconien ausgerüsteten Gattungen gestellt, auf Grund von Untersuchungen an Melania und Melanopsis, wogegen Macdonal sie zu den mit Otolithen versehenen stellt. Keines von beiden ist richtig, da eben Melania eine jener Gattungen ist, bei welchen ein Theil der Arten Otoconien, andere Otolithen besitzen. Ich kann letztere Angabe deshalb vertreten, weil ich selbst in Melania Cybele Gld. von Ovalau eine Species kennen gelernt habe, welche nur einen (0,15 Mm. grossen) Otolithen in der Otocyste besitzt. Vielleicht könnte eine genauere Prüfung dieser Verhältnisse an ausgedehntem Material für die Systematik der Melaniiden werthvolle Winke abgeben.

Wenden wir uns nun zu den mit Otolithen versehenen Familien der tänioglossen Chiastoneuren. Dass die Littoriniden hierhin gehören, ist ausser für Littorina auch noch für Lithoglyphus von Schmidt (l. c. p. 57) erkannt. Rissoelliden sind nicht darauf untersucht, werden aber wohl kaum von den Rissoiden abweichen. Die einzige von mir darauf untersuchte Rissoa (die Species weiss ich nicht sicher, doch war es wahrscheinlich R. ventricosa Desm.) enthielt in der 0,08 Mm. grossen Otocyste einen Otolithen von 0,04 Mm. Grösse. Die Hydrobien haben, wie A. Schmidt (l. c. p. 57) an mehreren Arten nachwies, Otolithen. Von den Cyclostomaceen ist dasselbe ausser für Cyclostoma auch für Leonia durch Schmidt (l. c. p. 59) bekannt. Die Aciculiden haben, wie Schmidt an Truncatella fand (l. c. p. 59) einen Otolithen, und wenn wirklich die Bithynien alle den Otolithen besitzen, so steht denselben Truncatella ausser in der Radula auch in dieser Hinsicht nahe. Die Tubulibranchien besitzen vermuthlich alle den Otolithen. Nachgewiesen wurde derselbe von mir bei Vermetus gigas, wo die Otocyste 0,12 Mm., der Otolith 0,05 Mm. im Durchmesser hält. Auch in der noch in der Eierkapsel befindlichen Larve derselben Species enthält die Otocyste einen (0,008 Mm. grossen) Otolithen. Bei Turritella communis liegt die Otocyste dicht am Pedalganglion und enthält einen 0,15 Mm. grossen Otolithen. Der Hörnerv läuft zwischen den beiden Schlundcommissuren hinauf zum Cerebralganglion, aus dem er entspringt. Was endlich die Pyramidellen betrifft, die nach Macdonal[1]) „minute otoliths“ besitzen, so sind dieselben jedenfalls in dieser wie in jeder anderen Hinsicht weiterer Untersuchung besonders bedürftig.

Auch unter den Orthoneuren sind es die tänioglossen, welche theils Otoconien, theils Otolithen aufweisen, während die Rhipidoglossen und mit einer einzigen Ausnahme auch die Ptenoglossen mit Otoconien, die Toxoglossen und Rhachiglossen aber ausnahmslos mit Otolithen versehen sind. Unter den Taenioglossen besitzen diejenigen Familien, welche den Rüssel haben, auch Otolithen, so dass mit letzteren sämmtliche Proboscidiferen ausgestattet sind. Dass ausser den Neritaceen auch die Helicinen Otoconien besitzen, hat Macdonal erkannt, während das

1) Macdonal l. c. p. 78.

gleiche für Hydrocena schon von Schmidt angegeben worden (l. c. p. 63). Die Proserpinaceen sind auf die Otocysten noch nicht untersucht, dürften sich aber ähnlich verhalten. Bezüglich der Ptenoglossen hat Macdonal ausgedehnte Untersuchungen (l. c. p. 76) angestellt, aus denen hervorgeht, dass die untersuchten Janthiniden, Solariiden und Scalariiden alle Otoconien besitzen. Sehr überraschend war mir es daher, bei der einzigen von mir untersuchten Scalariide, der Scalaria communis der Adria, in der 0,14 Mm. grossen Otocyste einen einzigen 0,07 Mm. grossen Otolithen anzutreffen. Wenn die Beobachtungen von Macdonal richtig sind, so bieten also die verschiedenen Arten der Gattung Scalaria ebenso Differenzen in der Beschaffenheit der Gehörorgane dar wie das bei Melania nachgewiesen wurde.

Unter den tänioglossen Orthoneuren sind es drei Familien, die noch die Otoconien besitzen, die Ampullariacea, Valvatidae und Cerithiaceen, letztere jedoch nur zum Theil. Bezüglich der Ampullarien liegen nur die Angaben vor, welche Semper in seiner Entwicklungsgeschichte der Ampullaria polita von Manilla gemacht hat, und welche sich nur auf die Embryonen und jungen Thiere beziehen, doch geht daraus hervor, dass auch die erwachsenen Thiere Otoconien besitzen müssen. Die Valvaten haben, wie auch Schmidt (l. c. p. 63) richtig angegeben, Otoconien. Die Gattung Cerithium hat Otoconien, wie Macdonal richtig angegeben und ich u. a. auch für Cerithium (Potamides) palustre von Mozambique bestätigen kann. Bei dieser Art waren die viereckigen, flachen, 0,07 Mm. grossen Otoconien ausgezeichnet durch den Besitz eines im Innern gelegenen, durchscheinenden Kernes von der Gestalt eines grossen lateinischen H. Macdonal hat jedoch nachgewiesen (l. c. p. 73 u. 79), dass nicht alle Cerithiaceen Otoconien besitzen, indem Triphoris und Planaxis den Otolithen haben. Es finden sich mithin auch hinsichtlich der Gehörwerkzeuge Formen, welche den Uebergang von den Cerithiaceen zu den nahe verwandten Strombiden vermitteln. Für die Capuloidea Cuv. giebt Macdonal Otolithen an [1]) und dasselbe wird wahrscheinlich von den bisher noch nicht untersuchten Phoriden gelten. Die Sigaretinen haben, wie auch ich (für Natica) bestätigen kann, Otolithen. Dass die Mar-

1) Das ist bestätigt von Lacaze-Duthiers (l. c. p. 127 u. 130) für Capulus (Pileopsis) hungaricus L. und für Calyptraea chinensis L.

seniaden Otolithen haben, ist durch Bergh[1]) bekannt. Für die Cypraeiden kann ich dasselbe sagen nach Untersuchung von Cypraea arabica L. Der 0,17 Mm. grosse Otolith hat hier mehr eine ovale als eine runde Gestalt. Endlich kann ich das Vorhandensein der Otolithen auch für die Strombiden und Aporrhaiden bestätigen und verweise ich in dieser Hinsicht auf die näheren in meinem citirten Buche enthaltenen Angaben.

Bezüglich der Proboscidiferen stimmen alle Beobachter, resp. namentlich Macdonal und ich so sehr überein, dass ich mich sehr kurz fassen kann. Zu untersuchen bleiben noch Velutina und Sycotypus. Bei Cassis sah Macdonal, bei Cassidaria ich den Otolithen. Von eigenen Untersuchungen an Toxoglossen und Rhachiglossen erwähne ich hier folgende, wo überall der Otolith sich fand. So Conus mediterraneus (0,136 Mm.), Buccinum, Nassa, Murex brandaris (0,28 Mm.), Fusus syracusanus (0,25 Mm.), Columbella rustica (0,1 Mm.) und Mitra ebenus (0,14 Mm.). Dass alle Proboscidiferen Otolithen haben, hat schon Macdonal richtig angegeben.

Werfen wir nun einen Rückblick auf die bei den Arthrocochliden bestehenden Verhältnisse. Gerade bei ihnen ist es besonders leicht möglich, sich klare Vorstellungen über den Gang ihrer Phylogenie zu machen. Der Besitz des Rüssels, des Sipho's und des Penis sind Merkmale, welche nur den höherstehenden Familien zukommen, und ebenso liefert die Beschaffenheit der Kiemen gute Kennzeichen, indem dieselben bei den tieferstehenden Gattungen symmetrisch gebaut und gelagert erscheinen, indess bei den höherstehenden die rechte nach links translocirt und die linke verkümmert ist. Unter den Chiastoneuren haben die Zeugobranchien (Fissurelliden etc.) das primäre Verhalten am reinsten conservirt und nächst ihnen die Patelloideen und Trochiden. Sie haben alle Otoconien. Diese finden sich auch noch bei einigen Familien der Taenioglossen, von denen aber die meisten den Otolithen besitzen. Als Zwischenformen müssen solche Gattungen gelten, bei denen wie z. B. bei Melania, ein Theil der Arten Otoconien, andere Otolithen besitzen. Dass bei den Chiastoneuren die niedererstehenden Familien Otoconien besitzen, wird daher um so weniger

1) R. Bergh, „Bidrag til en Monography af Marseniaderne." Kongel. danske Vidensk. Selks. scrift. R. V B. III. Kopenhagen 1853.

zu bezweifeln sein, als in den ältesten Schichten sich nur solche Gattungen vertreten finden, die Otoconien besitzen, indem die mit Otolithen versehenen Familien zuerst in der Kohlenformation durch die Rissoen vertreten erscheinen.

Unter den Orthoneuren haben sich Familien, die noch auf so niederer Stufe stünden wie die Zeugobranchien, nicht mehr erhalten, indem bei allen die Kiemen schon Veränderungen aufweisen, indem bei den meisten, fast bei allen, die Translocation der primären rechten und die Verkümmerung der linken Kieme eingetreten ist. Nur bei wenigen Familien ist die Translocation der primären rechten Kieme noch nicht erfolgt. Es sind das die rhipidoglossen Orthoneuren, also namentlich die Neritaceen und Helicinaceen, sowie unter den Taenioglossen die Valvatiden und Ampullariaceen. Bei diesen allen nun enthalten die Otocysten noch Otoconien, so dass auch bei den Orthoneuren die niedersten Formen Otoconien, die höheren Otolithen besitzen. Damit stimmt im Allgemeinen auch die Paläontologie überein, indem die Proboscidiferen, der Menge nach die Hauptmasse der Orthoneuren, erst vom Jura an erscheinen. Die Neritaceen, Helicinen etc. treten alle erst verhältnissmässig spät auf, so dass die niederststehenden Orthoneuren unter den ausgestorbenen paläozoischen Gattungen zu suchen sein werden. Es lässt sich daher hier schwer sagen, wie weit mit den morphologischen Ergebnissen auch die paläontologischen übereinstimmen. Dennoch ist die einzige mit Otolithen versehene Gattung, welche schon im Silur vertreten sein soll, Pileopsis, aber gerade hier wird man sich doppelt hüten müssen, der Schale allein zu vertrauen, resp. diese Platyceras etc. direct mit recenten Gattungen zu identificiren, abgesehen davon, dass auch die Capuloideen hinsichtlich der Gehörorgane noch weiterer Untersuchung bedürfen. Sind gerade die paläozoischen Arthrocochliden ein sehr der Revision bedürftiges Gebiet, so verdient jedenfalls der Umstand volle Beachtung, dass auch bei den Orthoneuren die tiefststehenden Gattungen sämmtlich noch Otoconien enthalten.

3. Platycochlides.

Die Gehörorgane der Platycochliden bieten in weit geri gerem Grade Differenzen dar und da zudem gerade dort, wo versprechen von Bedeutung zu werden, erst weitere Unte

suchungen Klarheit schaffen können, so werde ich mich an dieser Stelle sehr kurz fassen. Von den drei Klassen der Platycochliden bieten zwei nur wenige weiterer Besprechung bedürftige Verhältnisse dar, nämlich die Pteropoden und Cephalopoden. Erstere besitzen sämmtlich im erwachsenen Zustande Otoconien, wogegen die Larven den Otolithen haben, zu dem dann später die Otoconien hinzukommen. Die Cephalopoden haben in den tieferstehenden Formen, nämlich bei Nautilus, Otoconien, wogegen die Dibranchiaten einen grossen scheibenförmigen Otolithen in der Otocyste haben.

Die Ichnopoden besitzen grösstentheils Otoconien, so alle Nephropneusten, Steganobranchien und Branchiopneusten. Dagegen sind die Sacoglossen, denen sich auch darin Rhodope anschliesst, sämmtlich ausgezeichnet durch den Besitz eines grossen kugelrunden Otolithen. Dadurch unterscheiden sich die Hermaeaden von den meisten Aeolidiaden. Allerdings giebt es, wie Bergh zeigte, auch unter ihnen Gattungen mit einem Otolithen, allein derselbe hat dann doch nicht jene ganz regelmässige kugelförmige Gestalt wie bei den Sacoglossen. Doch bedarf gerade dieser Punkt noch weiterer Untersuchung.

Zur Eliminationstheorie.

Von

M. Noether.

(Vorgetragen am 4. December 1876.)

Die wichtige Frage nach der Anzahl der Schnittpunkte einer Raumcurve mit einer Fläche lässt sich leicht dadurch erledigen, dass man dieselbe, etwa durch Projection der Raumcurve auf eine Ebene, zurückführt auf die Frage nach dem Schnitt einer ebenen Curve C mit einer zu einer Schaar gehörigen ebenen Curve; denn es ist nach den bekannten Principien direct möglich, die in singuläre Punkte von C fallende Anzahl von festen Schnittpunkten der Schaar mit C zu bestimmen.*)

Der Beweis des allgemeineren Satzes von dem Grade des Schnittes zweier Gebilde bei beliebig vielen Variabeln, der auf dem vorstehenden Wege nicht mehr erledigt werden kann, ist zuerst von H. Halphen in einem Aufsatze: „Recherches de géométrie à n dimensions", Bull. d. l. Soc. mathém. de France, t. II. p. 34, versucht worden. Die Idee ist die, durch Zufügung weiterer Variabeln und einer Reihe von linearen Gleichungen die Eliminationsaufgabe auf eine solche von einer Variabeln aus zwei Gleichungen zurückzubringen. Aber der Beweis muss dann in einer anderen strengeren Gestalt geführt werden**), die übrigens zugleich einfacher ist, und die ich im Folgenden mittheile.

Ein System von irgend einer Anzahl von Gleichungen

(1) $$\pi_1 = 0, \pi_2 = 0, \; \ldots .$$

*) Ein solcher Beweis ist in dem von H. Lindemann bearbeiteten Werke: „Vorlesungen über Geometrie von A. Clebsch" auf pag. 399 versucht. Aber derselbe ist in dieser Form nicht zulässig, da das angenommene Absondern eines Factors nicht stattfindet.

**) Der Halphen'sche Beweis wird schon ungültig, wenn daselbst $-2i \;\; 2 > n$ wird.

zwischen den homogen eingehenden Variabeln

$$x_1, x_2, \ldots x_r$$

enthält ein Gebilde Γ_m von m Dimensionen, wenn man, bei allgemein gewähltem Coordinatensystem, durch die Elimination von

$$x_{m+3}, \quad x_{m+4}, \quad \ldots \quad x_r$$

auf ein Gleichungssystem geführt werden kann:

(2) ... $f(x_1, x_2, \ldots x_{m+2}) = o, \; \varphi x_{m+3} = \psi_{m+3}, \ldots . \; \varphi x_r = \psi_r$,
wo f eine Gleichung μ^{ter} Ordnung in den Variabeln $x_1, .. x_{m+2}$, die ψ Functionen ϱ^{ter} Ordnung, φ von der $(\varrho - 1)^{ten}$ Ordnung in denselben Variabeln sind. Das System (2) definirt auch das Gebilde Γ_m, wenn man nur solche m- oder mehrfach unendlich viele Werthsysteme, für welche etwa f, φ und alle ψ verschwinden, weglässt. Dagegen können die Gleichungen (1), ausser dem durch (2) definirten Gebilde Γ_m, noch weitere m- oder mehrfach unendlich viele Werthsysteme gemein haben. Auch ist der Fall eingeschlossen, dass f, d. h. Γ_m selbst, reducibel ist.

Der Grad des Gebildes Γ_m ist gleich der Anzahl der Lösungen des Systems (2) und irgend m linearer Gleichungen, also gleich der Zahl der gemeinsamen Lösungen von

$$f(x_1, .. x_{m+2}) = o$$

mit m Gleichungen der Form

$$(\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + .. + \alpha_{m+2} x_{m+2}) \cdot \varphi + \alpha_{m+3} \psi_{m+3} + .. + \alpha_r \psi_r = o,$$

wenn man die von den α unabhängigen festen Lösungen ausnimmt. Wir können annehmen, dass die Gleichungen

$$x_1 = x_2 = \ldots = x_{m+2} = o$$

für kein Werthsystem des Gebildes Γ_m zugleich bestehen. Dann aber gibt f = o, verbunden mit m Gleichungen der Form

$$\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \ldots + \alpha_{m+2} x_{m+2} = o$$

ebenfalls schon den Grad des Gebildes Γ_m an, da diese linearen Gleichungen in Bezug auf Γ_m als willkürlich gewählte betrachtet werden können; dieser Grad ist also dem Grad μ von f gleich.

Zugleich folgt, dass dann auch sämmtliche ψ_i für alle Werthsysteme, für welche f = o, φ = o ist, verschwinden, so zwar, dass das Gebilde $\mu(\varrho-1)^{ten}$ Grades, für welches f = o, φ = o ist, von eben demselben Grade im gemeinsamen Werthsystem von f = o, ψ_i = o zählt.

Wir betrachten nun ein zweites Gebilde Γ_n, von n Dimensionen und vom Grade ν, analog definirt durch ein System

$$(3) \quad \begin{cases} f'(x_1, x_2, \ldots x_{n+2}) = o \\ \varphi' x_{n+3} = \psi'_{n+3}, \ \ldots \ \varphi' x_r = \psi'_r, \end{cases}$$

wo f' eine Function ν^{ter} Ordnung von $x_1, x_2, \ldots x_{n+2}$ ist. Man hat dann den Satz:

„dass die Gleichungen (2) und (3) zusammen ein Gebilde von $m + n - r + 1$ Dimensionen und vom Grade $\mu \cdot \nu$ definiren, vorausgesetzt: dass $m + n \geqq r - 1$ ist und dass die beiden Systeme nicht ein Gebilde von wenigstens $m + n - r + 2$ Dimensionen gemein haben."

Zum Beweise betrachten wir an Stelle von (2) und (3) die Systeme

$$(4) \ldots \begin{cases} f(x_1, x_2, \ldots x_{m+2}) = o, \ \varphi y_{m+3} = \psi_{m+3}, \ldots \varphi y_r = \psi_r, \\ f'(x_1, x_2, \ldots x_{n+2}) = o, \ \varphi' z_{n+3} = \psi'_{n+3}, \ldots \varphi' z_r = \psi'_r. \end{cases}$$

$$(5) \ldots \begin{cases} y_{m+3} - x_{m+3} = o, \ \ldots \ y_r - x_r = o, \\ z_{n+3} - x_{n+3} = o, \ \ldots \ z_r - x_r = o, \end{cases}$$

welche zusammen alle Lösungen von (2), (3) liefern, wobei nur wieder die etwa von den festen Werthsystemen $f = o$, $\varphi = o$, $\psi^i = o$, sowie $f' = o$, $\varphi' = o$, $\psi'_i = o$ herrührenden in (2), (3) sowohl, als in (4), (5) wegzulassen sind. Aber die Elimination in (4) ergibt sich nun einfach dadurch, dass man eine in $f = o$ und $f' = o$ gemeinsam vorkommende Variable x_1 aus diesen beiden Gleichungen eliminirt, was zu einer Gleichung $F = o$ führen möge, und sodann den hierbei berechneten Werth von x_1 in die übrigen Gleichungen (4) einsetzt. So ergibt sich aus (4) das System (für $n \geqq m$)

$$(6) \quad \cdot \begin{cases} \qquad\qquad F(x_2, x_3, \ldots x_{n+2}) = o, \ \Phi x_1 = \Psi, \\ \Phi y_{m+3} = \Psi_{m+3}, \quad \ldots \quad \Phi y_r = \Psi_r, \\ \Phi z_{n+3} = \Psi'_{n+3}, \quad \ldots \quad \Phi z_r = \Psi'_r, \end{cases}$$

in welchem $F = o$ eine Function $\mu \cdot \nu^{ten}$ Grades in $x_2, x_3, \ldots x_{n+2}$ ist, da sie durch Elimination aus $f = o$, $f' = o$ hervorgegangen ist, und die Φ, Ψ, Ψ' Functionen derselben Variabeln sind.

Dieses System von Gleichungen (6) betrachten wir nun als ein homogenes in den Variabeln

$$x_1, \ x_2, \ \ldots x_r, \ y_{m+3}, \ldots y_r, \ z_{n+3}, \ \ldots z_r,$$

wobei F in den $r-1$ Variabeln $x_2, x_3, \ldots x_{r-1}$ homogen wi[r]d. Alsdann stellt (6) ein Gebilde Γ von $r-3$ Dimensionen dar. [De]r Grad desselben wird aber der von F, $\mu \cdot \nu$, weil die Gleich[un]gen $x_2 = x_3 = \ldots . = x_r = o$, für welche weder f noc[h] f' verschwindet, auch für kein Werthsystem von Γ bestehen kön[nen].

Dabei treten nun die etwa von den festen Werthsystemen $f = o$, $\varphi = o$ herrührenden Werthsysteme in Γ nicht mehr so auf, dass sie den Grad von Γ afficiren. Denn schon die 3 Gleichungen $f = o$, $\varphi = o$, $f' = o$ zusammen liefern nur ∞^{r-4} Verhältnisse der Grössen $x_2 : x_3 \ldots : x_r$, während für Γ ∞^{r-3} solcher Verhältnisse zu setzen sind. Ebenso bei $f' = o$, $\varphi' = o$.

Nimmt man nun noch zu (6) das System linearer Gleichungen (5) hinzu, so erhält man aus Γ ein Gebilde von

$$(r-3) - (2r-m-n-4) = m+n-r+1$$

Dimensionen, vom Grade $\mu \cdot \nu$. Dieses ganze Gebilde stellt aber gemeinsame Lösungen von (2), (3) dar, da die speciellen von $f = o$, $\varphi = o$ (bez. $f' = o$, $\varphi' = o$) herrührenden Werthsysteme in Γ, bei Hinzunahme von (5), zu einem Gebilde von höchstens $m+n-r$ Dimensionen führen können. In Verbindung mit weiteren $m+n-r+1$ beliebigen linearen Gleichungen zwischen den gegebenen Variabeln

$$x_1, x_2, \ldots x_r$$

erhält man $\mu \cdot \nu$ mit den Coefficienten dieser Gleichungen variable Lösungen, weil $x_1 = x_2 = \ldots = x_r = o$ zu keinem Werthsystem von Γ gehört.

Eine Ausnahme kann nur dadurch eintreten, dass das lineare System (5) durch mehr als $\infty^{m+n-r+1}$ Werthsysteme des Systems (6) identisch befriedigt wird. Dann wird man erst durch Zufügung von wenigstens $m+n-r+2$ linearen Gleichungen zwischen $x_1, x_2, \ldots x_r$ eine endliche Zahl von Lösungen erhalten können, die im Allgemeinen nicht mehr $= \mu \cdot \nu$ sein wird. — Damit ist der Satz vollständig bewiesen.

Weitere Untersuchungen über das Ikosaeder. II.

Von

F. Klein.

(Vorgelegt am 15. Januar 1877.)

In der Mittheilung vom 13. November 1876 hatte ich zum Schlusse eine einfache Lösungsmethode angedeutet, welche bei denjenigen Gleichungen fünften Grades am Platze ist, in denen das zweite und das dritte Glied fehlt. Indem ich mir heute erlaube, diese Methode ausführlicher darzulegen [1]), füge ich den Beweis hinzu, dass eine gleich einfache Methode bei den allgemeinen Gleichungen fünften Grades nicht statthaft ist. Es gibt im Allgemeinen keine rationale Function der fünf Wurzeln, welche von einer Ikosaedergleichung abhängt. Von diesem Satze ausgehend beweise ich namentlich auch das umfassendere Theorem, welches Kronecker in seinem zweiten Aufsatze „Ueber die Gleichungen fünften Grades" aufgestellt hat (vergl. Borchardt's Journal t. 59 p. 308) und für welches bis jetzt, so viel ich weiss, kein Beweis veröffentlicht ist.

§. 1. Geometrische Deutung der Gleichungen fünften Grades.

Zwischen den fünf Wurzeln

$$y_0, y_1, \ldots y_4$$

einer Gleichung fünften Grades mag die Relation bestehen:

$$\Sigma y = 0.$$

Dann lassen sich die y ihrem Verhältnisse nach als die Pentaeder-Coordinaten eines Raumpunctes deuten; es ist

$$0 = y_0\, y_1\, y_2\, y_3\, y_4$$

die Gleichung des betr. Pentaeder's. Aendert man die Reihenfolge der y beliebig ab, so nimmt der Punct (y), allgemein z

1) Vergl. auch eine Mittheilung, welche Hr. Brioschi der R. Accademia dei Lincei am 5. December 1876 gemacht hat.

reden, 120 verschiedene Lagen an, deren Zahl sich auf 60 reducirt, wenn man nur solche Vertauschungen der y zulässt, welche das Differenzenproduct der y ungeändert lassen. Nur von solchen Vertauschungen soll weiterhin, auch wenn nicht ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht ist, die Rede sein. Diesen 60 Vertauschungen der y gebe ich dann — und hierin liegt die Analogie mit der in §. 3 der vorigen Note entwickelten Betrachtung — die Bedeutung von 60 Collineationen [1]; nur ist der dreifach ausgedehnte Raum, nicht mehr die Ebene, Träger dieser Collineationen.

Der Kern der Ueberlegung war nun damals dieser: ich bemerkte, dass durch die 60 Collineationen der Ebene ein bestimmter Kegelschnitt in sich übergeführt wurde. Da die Puncte des Kegelschnitts rational von einem Parameter η abhängen, der sich bei den gemeinten Collineationen selbst linear transformiren muss, so folgte unmittelbar, dass die Bestimmung eines Kegelschnittpunctes von einer Ikosaedergleichung abhängig war (die nur noch durch geschickte Wahl von η in die kanonische Form gebracht werden musste). Derselbe Schluss wäre am Platze gewesen, wenn man nicht einen Kegelschnitt, sondern überhaupt eine rationale Curve [2] gehabt hätte, noch allgemeiner: eine rationale Mannigfaltigkeit der ersten Dimension, die bei Anwendung der 60 Collineationen in sich übergeführt wird. Eine solche Curve ist z. B. die l. c. betrachtete Curve zehnter Ordnung $C = o$; sie hat den Punct $A_1 = o$, $A_2 = o$ und die fünf mit ihm zusammengehörigen Puncte zu vierfachen Puncten; sie wird also von Curven fünfter Ordnung, welche die genannten 6 Puncte zu Doppelpuncten haben und überdiess einen (beliebig anzunehmenden) festen Punct von $C = o$ enthalten, in nur noch einem beweglichen Puncte geschnitten. Man könnte mithin auf die Betrachtung der $C = o$ in demselben Sinne eine Auflösungsmethode der Resolventen sechsten Grades gründen, wie auf die Betrachtung des Kegelschnittes $A = o$; es kann diess übrigens auch aus einer Bemerkung Brioschi's gefolgert werden (Annali di Matematica, ser. 2, t. I. p. 223).

Man lege sich also auch bei dem neuen geometrischen Bilde

1) Vergl. auch einen älteren Aufsatz im vierten Bande der Math. Annalen (p. 353).

2) Es ist nicht schwer, alle solche Curven anzugeben.

die Frage vor: **kennt man rationale Mannigfaltigkeiten erster Dimension, welche durch die 60 linearen Transformationen des Raumes in sich übergeführt werden**[1]?

Diess ist in der That der Fall. Man erhält z. B.[2] zwei rationale Raumcurven der Art, wenn man die Fläche dritter Ordnung

(1) $$\Sigma y^3 = o$$

(die von **Clebsch** so genannte Diagonalfläche) mit der Fläche vierter Ordnung schneidet:

(2) $$\Sigma y^4 - \tfrac{1}{5}(\Sigma y^2)^2 = o.$$

Man beweist diess am einfachsten, wenn man die Diagonalfläche eindeutig auf die Ebene abbildet, was durch folgende Formeln geschehen kann, die, in anderer Bedeutung von **Brioschi** aufgestellt, bei den Untersuchungen über Gleichungen fünften Grades eine bekannte Rolle spielen:

(3) $$\varrho y_\nu = \varepsilon^\nu C_0 + \varepsilon^{2\nu} C_1 + \varepsilon^{3\nu} C_2 + \varepsilon^{4\nu} C_3,$$

wo

(4) $$\begin{aligned} C_0 &= -A_1(4A_0^2 - A_1A_2) \\ C_1 &= 2A_0A_1^2 - A_2^3 \\ C_2 &= -2A_0A_2^2 + A_1^3 \\ C_4 &= A_2(4A_0^2 - A_1A_2). \end{aligned}$$

Die A_0, A_1, A_2 sind die Coordinaten der Bildebene. Die fraglichen Raumcurven bilden sich ab als

(5) $$A \, . \, C = o,$$

wo A, C die in Glch. (14) der vorigen Note angegebene Bedeutung haben. Hierin liegt der Beweis; zugleich sieht man, dass die Betrachtung der hier genannten Raumcurven auf die Resolventen sechsten Grades der vorigen Note zurückführt, so dass ich im Augenblicke nicht weiter darauf eingehe.

Die rationalen Mannigfaltigkeiten erster Dimension, deren Betrachtung zu der neuen, hier auseinanderzusetzenden Methode

---

1) Rationale Mannigfaltigkeiten einer Dimension, die durch alle 12 Vertauschungen der y in sich transformirt werden, gibt es nicht. Denn es gibt keine analog aufgebaute Gruppe von 120 linearen Transformationen einer Veränderlichen.

2) Man kann alle rationalen Raumcurven der betr. Eigenschaft anschreiben; die im Texte genannten haben die niedrigste Ordnung.

der Lösung hinleitet, sind diese: es sind die beiden Systeme geradliniger Erzeugender, welche die Fläche zweiten Grades:

(6) $$\Psi = \Sigma y^2 = o$$

trägt. In der That überzeugt man sich, dass bei den 60 hier in Betracht kommenden linearen Transformationen jedes dieser Erzeugenden-Systeme, für sich genommen, ungeändert bleibt.

Handelt es sich also darum, einen Punct der Fläche Ψ zu finden, anders ausgedrückt: Ist eine Gleichung fünften Grades zu lösen:

(7) $$y^5 + ay^2 + by + c = o,$$

bei der neben Σy auch Σy^2 verschwindet, so suche man von allen Dingen die Parameter — η_1 und η_2 mögen sie heissen — derjenigen beiden Erzeugenden, die durch ihn hindurchlaufen; ihre Bestimmung hängt je von einer Ikosaedergleichung ab. Die Aufstellung dieser Ikosaedergleichungen werde ich jetzt auseinandersetzen; dagegen erläutere ich noch nicht, wie man mit deren Hülfe die Wurzeln y der Gleichung (7) am einfachsten berechnet. Desgleichen gehe ich noch nicht auf die Frage ein, wie man am zweckmässigsten die Auflösung der allgemeinen Gleichungen fünften Grades mit der Auflösung der besonderen Gleichungen (7) in Verbindung setzt.

§. 2. Nähere Betrachtung der Fläche $\Psi = o$.

Die Parameter der auf $\Psi = o$ verlaufenden Erzeugenden erster Art sollen, wie schon gesagt, η_1, die der Erzeugenden zweiter Art η_2 genannt werden. Durch die 60 Collineationen des Raumes werden die Erzeugenden erster Art, wie auch die der zweiten Art, in Gruppen von je 60 zusammengefasst. Unter diesen Gruppen gibt es jedesmal eine — sie soll bez. f_1 und f_2 heissen — die nur aus 12 verschiedenen Linien besteht; es gibt eine zweite — H_1 oder H_2 —, die nur 20, und eine dritte — T_1 oder T_2 —, die nur 30 verschiedene Linien umfasst. Ich werde hier zuvörderst diese ausgezeichneten Gruppen analytisch bestimmen.

Zu dem Zwecke bemerke man, dass man auf $\Psi = o$ von Vorneherein eine Anzahl von Gruppen zusammengehöriger Puncte kennt.

I. Die 24 Puncte, deren Coordinaten, abgesehen von der Reihenfolge, sind:

$$1,\ \varepsilon,\ \varepsilon^2,\ \varepsilon^3,\ \varepsilon^4 \text{ resp. } 1,\ \varepsilon^2,\ \varepsilon^4,\ \varepsilon,\ \varepsilon^3$$

(unter ε eine primitive fünfte Einheitswurzel verstanden), bilden zwei Gruppen von je 12, durch die 60 Collineationen in einander übergehender Puncte.

II. Die 20 Puncte, deren Coordinaten bei geeigneter Anordnung sind:

$$o,\ o,\ 1,\ \alpha,\ \alpha^2,$$

wo α eine primitive dritte Einheitswurzel, bilden eine solche Gruppe.

III. Dasselbe ist der Fall mit den 30 Puncten, deren Coordinaten, abgesehen von der Reihenfolge, gegeben sind durch

$$o,\ 1,\ \beta,\ \beta^2,\ \beta^3$$

(β eine primitive vierte Einheitswurzel.)

Das Gleiche, was von den Puncten gilt, ist richtig für ihre Tangentialebenen und für die Erzeugenden erster oder zweiter Art, welche diese ausschneiden. Die Tangentialebene ein Punctes (y'), der Ψ angehört, lautet:

$$y'_0\, y_0 + y'_1\, y_1 + \dots\, y'_4\, y_4 = o.$$

Es entsprechen also den Puncten I, II, III folgende Tangentialebenen (wo jedesmal in der einen hingeschriebenen Gleichung die Indices der y auf beliebige Weise zu vertauschen sind):

$$(8)\ \begin{cases} \text{I.}\ \begin{cases} y_0 + \varepsilon y_1 + \varepsilon^2 y_2 + \varepsilon^3 y_3 + \varepsilon^4 y_4 = o \\ y_0 + \varepsilon^2 y_1 + \varepsilon^4 y_2 + \varepsilon y_3 + \varepsilon^3 y_4 = o \end{cases} \\ \text{II.} \dots\dots\dots\ y_2 + \alpha y_3 + \alpha^2 y_4 = o \\ \text{III.} \dots\ y_1 + \beta y_2 + \beta^2 y_3 + \beta^3 y_4 = o \end{cases}$$

Dabei bemerke man, dass die Erzeugenden, welche die 2. 12 Ebenen I ausschneiden, paarweise identisch sind. Man kann nämlich die 2. 12 Ebenen in 6 Gruppen von 4 zusammenfassen, wie:

$$(9)\ \begin{cases} p_1 = y_0 + \varepsilon y_1 + \varepsilon^2 y_2 + \varepsilon^3 y_3 + \varepsilon^4 y_4, \\ p_2 = y_0 + \varepsilon^2 y_1 + \varepsilon^4 y_2 + \varepsilon y_3 + \varepsilon^3 y_4, \\ p_3 = y_0 + \varepsilon^3 y_1 + \varepsilon y_2 + \varepsilon^4 y_3 + \varepsilon^2 y_4, \\ p_4 = y_0 + \varepsilon^4 y_1 + \varepsilon^3 y_2 + \varepsilon^2 y_3 + \varepsilon y_4, \end{cases}$$

wo also p_2, p_3, p_4 ans p_1 hervorgehen, indem man statt ε bezüglich schreibt, ε^2, ε^3, ε^4. Dann hat man, vermöge $\Sigma y = o$:

$$(10)\qquad \Psi = \Sigma y^2 = p_1\, p_4 + p_2\, p_3$$

und die beiden Erzeugenden von $\Psi = o$ also, die etwa durch

$p_1 = o$ ausgeschnitten werden, sind auch bez. enthalten in $p_2=o$, $p_3 = o$.

Man erhält also nur 24 Erzeugende I, dagegen 40 Erzeugende II, 60 Erzeugende III, die sich bez. auf 12, 20, 30 Erzeugende der ersten Art und ebensoviele der zweiten Art vertheilen. Nun gibt es aber unter den Linien erster oder zweiter Art keine andere Gruppe von 12, 20, 30 zusammengehörigen, als f_1, H_1, T_1 bez. f_2, H_2, T_2. Daher also werden auf $\Psi = o$ die 24 Geraden $f_1 \cdot f_2$, die 40 Geraden $H_1 \cdot H_2$, die 60 Geraden $T_1 \cdot T_2$ bez. ausgeschnitten durch folgende Aggregate von Tangentialebenen:

1) die Geraden f_1 f_2 durch die 12 Ebenen:

$$(11) \qquad \Pi_{12} (y_0 + \varepsilon y_1 + \varepsilon^2 y_2 + \varepsilon^3 y_3 + \varepsilon^4 y_4) = o,$$

oder auch durch die 12 Ebenen:

$$(12) \qquad \Pi_{12} (y_0 + \varepsilon^2 y_1 + \varepsilon^4 y_2 + \varepsilon y_3 + \varepsilon^3 y_4) = o;$$

2) die Geraden H_1 H_2 durch die 20 Ebenen:

$$(13) \qquad \Pi_{20} (y_2 + \alpha y_3 + \alpha^2 y_4) = o;$$

3) die Geraden T_1 T_2 durch die 30 Ebenen:

$$(14) \qquad \Pi_{30} (y_1 + \beta y_2 + \beta^2 y_3 + \beta^3 y_4) = o.$$

Man drücke jetzt die linken Seiten von (11), (12), (13), (14) durch die Coëfficienten der Gleichung fünften Grades

$$(7) \qquad y^5 + ay^2 + by + c = o$$

aus, deren Wurzeln die $y_0 \ldots y_4$ sind. So findet man (bis auf Zahlenfactoren) aus (10) und (11) übereinstimmend den Ausdruck:

$$(15) \qquad L = a^4 - 5\, b^3 + 25\, abc,$$

aus (13):

$$(16) \quad M = 5^5 \cdot c^4 + 10^3 \cdot a^2bc^2 - 2^3 \cdot 3 \cdot 5^2 \cdot ab^3c - 3 \cdot 2^6 \cdot a^5c - 2^4 \cdot 3^2 \cdot b^5 + 2^7 \cdot a^4b^2$$

und aus (14) einen Ausdruck

$$(17) \qquad N,$$

der die Resultante ist von (7) und der folgenden Gleichung dritten Grades:

$$-5\, a\, y^3 + 15\, b\, y^2 - 25\, c\, y - 8\, a^2.$$

Ich schreibe ihn nicht explicite hin, sondern bemerke nur, dass er ein Glied mit c^6 enthält; der Zahlencoëfficient dieses Gliedes, den ich später benutze, ist 5^{10}.

§. 3. Die Gleichungen für η_1 und η_2.

Die Parameter η_1, η_2, von denen die Erzeugenden der Fläche Ψ abhängen, genügen jedenfalls einer Ikosaedergleichung; sollen auf diese aber die Entwickelungen des §. 1 der vorigen Note Anwendung finden, so hat man η_1 und η_2 in der Weise auszusuchen, dass die Ikosaedergleichung in der dort zu Grunde gelegten kanonischen Form erscheint. Es war

$$f = \eta\,(\eta^{10} + 11\,\eta^5 - 1):$$

es hatte also $f = o$ die Wurzeln:

$$(8) \qquad o,\ \infty;\ (\varepsilon + \varepsilon^4)\,\varepsilon^\nu;\ (\varepsilon^2 + \varepsilon^3)\,\varepsilon^\nu.$$

Durch ihre Werthe ist das kanonische Coordinatensystem mehr als hinreichend charakterisirt, eben diese Werthe sind also den 12 Erzeugenden erster Art der Gruppe f_1 und den 12 Erzeugenden zweiter Art der Gruppe f_2 beizulegen. Man erreicht diess, indem man etwa setzt:

$$(19) \quad \begin{cases} \eta_1 = -\dfrac{p_1}{p_2} = +\dfrac{p_3}{p_2}, \\[2ex] \eta_2 = +\dfrac{p_1}{p_3} = -\dfrac{p_2}{p_4}. \end{cases}$$

In der That

$$p_1 = -\,Cp_2, \qquad p_1 = Cp_3$$

stellt die Gleichungen zweier Ebenenbüschel dar, deren Axe der Fläche Ψ angehört; es ist also $-\dfrac{p_1}{p_2}$ ein Parameter für die Linien der einen Art, welche die erste heisen soll, $\dfrac{p_1}{p_3}$ ein Parameter für die Linien anderer Art. Trägt man sodann in $-\dfrac{p_1}{p_2}$ oder $+\dfrac{p_1}{p_3}$ die Coordinaten der zweierlei Puncte der Gruppen I ein, so entstehen genau die Werthe (18). Durch diese Puncte verlaufen aber die 12 Linien f_1 und die 12 Linien f_2, deren Parameter die vorgeschriebenen Werthe annehmen sollten.

Es ist auch nicht schwer, durch Rechnung zu verificiren, dass sich die Grössen η_1 und η_2 bei den 60 Vertauschungen der

η eben durch die Formeln linear transformiren, die in Glch. (2) der vorigen Note angegeben sind. Man braucht bei der Rechnung nur immer die Relationen $\Sigma y = o$, $\Sigma y^2 = o$ anzuwenden. Es ist aber wohl zu bemerken, dass die linearen Transformationen, welche η_1 und η_2 bei den Vertauschungen der y erfahren, zwar in ihrer Gesammtheit aber durchaus nicht im Einzelnen identisch sind. Die Transformation des η_2 ergibt sich aus derjenigen, der η_1 unterworfen wird, indem man ε durch ε^2 ersetzt. Das war bei den Grössen η_1, η_2 der vorigen Note anders; sie wurden gleichzeitig durch dieselben linearen Transformationen umgeformt. Uebrigens verläuft die Rechnung, die ich nun anstellen werde, ganz ähnlich wie in §. 4 der vorigen Note.

Um die Ikosaedergleichungen zu finden, denen η_1 und η_2 genügen:

$$(20)\quad 1728\,\frac{H^3(\eta_1)}{f^5(\eta_1)} = x_1, \qquad 1728\,\frac{H^3(\eta_2)}{f^5(\eta_2)} = x_2,$$

das heisst also, um x_1 und x_2 zu berechnen, betrachte man zunächst die Ausdrücke:

$$f(\eta_1)\cdot f(\eta_2), \qquad H(\eta_1)\cdot H(\eta_2), \qquad T(\eta_1)\cdot T(\eta_2)$$

oder vielmehr die Gleichungen, welche durch ihr Verschwinden dargestellt sind. Die Gleichung

$$f(\eta_1)\cdot f(\eta_2) = o,$$

die, nach Wegwerfen der Nenner auch so geschrieben werden kann:

$$p_2^{12}\cdot p_3^{12}\cdot f(\eta_1)\cdot f(\eta_2) = f(-p_1, p_2)\cdot f(+p_1, p_3) = o$$

stellt in dieser Form ein Aggregat von 24 Ebenen dar, von denen 12 durch die Axe $p_1 = o$, $p_2 = o$ hindurchgehen und übrigens durch die 12 Erzeugenden erster Art der Gruppe f_1, während die anderen 12 durch die Axe $p_1 = o$, $p_3 = o$ hindurchgelegt sind und die 12 Erzeugenden zweiter Art, f_2, ausschneiden. Aber dieselben Erzeugenden werden in gleicher Multiplicität auf $\Psi = o$ ausgeschnitten durch die Fläche

$$p_1^{12}\cdot L = o,$$

wo L den Ausdruck (15) bedeutet, dessen Verschwinden mit (11) oder (12) gleichbedeutend ist. Daher kann man setzen, unter λ einen numerischen Factor verstanden:

$$(21)\qquad f(\eta_1)\cdot f(\eta_2) = \lambda\cdot\frac{p_1^{12}}{p_2^{12}\cdot p_3^{12}}\,L,$$

Dieselbe Ueberlegung gibt vermöge (13) und (14). resp. (16) und (17) für $H(\eta_1) \cdot H(\eta_2)$ und $T(\eta_1) \cdot T(\eta_2)$ folgende Werthe:

(22) $$H(\eta_1) \cdot H(\eta_2) = \mu \cdot \frac{p_1^{20}}{p_2^{20} \cdot p_3^{20}} \cdot M,$$

(23) $$T(\eta_1) \cdot T(\eta_2) = \nu \cdot \frac{p_1^{30}}{p_2^{30} \cdot p_3^{30}} \cdot N,$$

wo μ, ν Zahlenfactoren. Ich finde durch Betrachtung besondere Werthe:

(24) $$\lambda = 5^8,\ \mu = \frac{5^{15}}{144^2},\quad \nu = \frac{5^{20}}{144}.$$

Die schliessliche Berechnung von x_1, x_2 geschieht, wie in §. 4 der vorigen Note. Die dabei auftretende Quadratwurzel zerfällt in die Quadratwurzel aus der Discriminante der vorgelegten Gleichung fünften Grades (7) und einen rationalen Factor [1]).

§. 4. Unmöglichkeit, die allgemeine Gleichung fünften Grades in analoger Weise zu lösen.

In dem besonderen Falle, wo $\Sigma y = o$, $\Sigma y^2 = o$ hatten die rationalen Ausdrücke (19) die Eigenschaft, von einer Ikosaedergleichung abzuhängen. Nehmen wir an, bei einer beliebigen Gleichung fünften Grades sei ein Ausdruck derselben Eigenschaft der folgende:

(25) $$\frac{\Psi_1\ (y_0, \ldots y_4, p)}{\Psi_2\ (y_0, \ldots y_4, p)},$$

wo Ψ_1, Ψ_2 ganze homogene Functionen von $y_0 \ldots y_4$, p sind und das p nur der Homogeneität und der dadurch erleichterten Ausdrucksweise wegen zugefügt ist. Es soll $\frac{\Psi_1}{\Psi_2}$ sich vermöge der

---

1) Hr. Gordan theilt mir folgende Zerlegung der betr. Quadratwurzel mit:

$$f^5(-p_1, p_2) \cdot H^3(p_1, p_3) - f^5(p_1, p_3) \cdot H^3(-p_1, p_2)$$
$$= C \cdot p_1^{60} \cdot \Pi(y_i - y_k)\ \underset{20}{\Pi}\left(y_i \cos\frac{2\pi}{5} - y_k \cos\frac{4\pi}{5}\right)$$
$$\cdot \underset{30}{\Pi}\left(y_0 + \cos\frac{2\pi}{5}(y_1 + y_2) + \cos\frac{4\pi}{5}(y_3 + y_4)\right),$$

wo C numerisch.

Formeln (2) der vorigen Note linear transformiren, wenn man die y (immer nur in den 60 hier gestatteten Weisen) permutirt.

Es folgt hieraus zunächst: Wenn Ψ_1 und Ψ_2 beide für gewisse Werthe von $y_0 \ldots y_4$, p verschwinden, so thun sie es auch nach Permutation der y. Denn Zähler und Nenner des permutirten Ausdruck's sind ganze lineare Functionen der anfänglichen Ψ_1, Ψ_2.

Sodann schicke ich, um die spätere Betrachtung nicht zu unterbrechen, eine Reihe von Sätzen über das Ikosaeder voraus, die grösstentheils in meinen früheren Untersuchungen bereits enthalten sind.

1) Wendet man die 60 hier in Betracht kommenden linearen Transformationen (Formel (2) der vorigen Note) an auf eine beliebige Grösse, die ich der Homogeneität wegen $\frac{\eta}{\zeta}$ nenne, so erhält man im Allgemeinen 60 verschiedene Werthe; im besonderen Falle sind es 30 oder 20 oder 12. Immer aber ist die Anzahl gerade.

2) Man kann solche ganze Functionen χ_1, χ_2 von η, ζ suchen, dass

(26)
$$\frac{\chi_1(\eta, \zeta)}{\chi_2(\eta, \zeta)}$$

bei linearer Transformation des $\frac{\eta}{\zeta}$ eben dieselben 60 linearen Transformationen erfährt. Solche Functionen χ_1, χ_2 haben jedenfalls ungerade Ordnung. Denn sucht man diejenigen Werthe von $\frac{\eta}{\zeta}$, welche mit den Werthen von $\frac{\chi_1}{\chi_2}$ übereinstimmen, so muss sich, nach Satz 1), eine gerade Zahl ergeben.

3) Aus η, ζ setzen sich fünf Ausdrücke sechsten Grades zusammen, die ich t_ν nenne (vergl. Math. Annalen IX. p. 206):

(27)
$$t_\nu = \varepsilon^{2\nu}(\eta^6 - 2\eta\zeta^5) + \varepsilon^{-2\nu}(\zeta^6 + 2\eta^5\zeta) - 5\,\varepsilon^{\nu}\,\eta^2\,\zeta^4 - 5\,\varepsilon^{-\nu}\,\eta^4\,\zeta^2$$

Man hat für sie:
$$-10\,\Sigma t_\nu^2 = f = \eta\zeta\,(\eta^{10} + 11\,\eta^5\zeta^5 - \zeta^{10}).$$
Jetzt bilde man die fünf Functionen:

(28)
$$\tau_\nu = \frac{t_\nu^2}{f}.$$

Wenn man $\frac{\eta}{\zeta}$ durch die 60 linearen Transformationen umwandelt, so werden diese fünf Ausdrücke in 60 Weisen permutirt.

4) Dieselbe Eigenschaft haben offenbar beliebige rationale Functionen der einzelnen τ_ν. Da die τ_ν einer Gleichung fünften Grades genügen (die ich bei früherer Gelegenheit aufstellte), so kann man eine solche Function in allgemeinster Weise anschreiben:

$$(29) \qquad \tau'_\nu = \alpha + \beta\tau_\nu + \gamma\tau_\nu^2 + \delta\tau_\nu^3 + \varepsilon\tau_\nu^4,$$

wo $\alpha \ldots \varepsilon$ beliebig. Die τ_ν sind im Allgemeinen verschieden; man kann es daher, besondere Werthe von $\frac{\eta}{\zeta}$ ausgenommen, durch geeignete Wahl von $\alpha \ldots \varepsilon$ erreichen, dass, bei gegebenem $\frac{\eta}{\zeta}$, die τ'_ν fünf vorgegebene Werthe annehmen.

5) Es ist leicht, $\frac{\eta}{\zeta}$ durch die Verhältnisse der t_ν rational auszudrücken. Substituirt man den betr. Werth in $\chi_1 : \chi_2$ (26), so entsteht

$$(30) \qquad \frac{\omega_1 (t_0 \ldots t_4)}{\omega_2 (t_0 \ldots t_4)},$$

wo ω_1, ω_2 ganze Functionen bedeuten sollen. Man kann umgekehrt fragen, wann ein solcher Ausdruck (30) auf einen Ausdruck (26) zurückkommt. Setzen wir in (30) für die t_ν ihre Werthe (27), so wird zunächst Zähler und Nenner eine gerade Function von η, ζ. Es muss sich also jedenfalls aus Zähler und Nenner ein Factor ungerader Ordnung wegheben.

Auf Grund dieser Sätze beweist sich nun die Unmöglichkeit einer Function (25):

$$\frac{\psi_1 (y_0 \ldots y_4, p)}{\psi_2 (y_0 \ldots y_4, p)}$$

folgendermassen.

Man setze $\frac{y_0}{p}, \ldots \frac{y_4}{p}$ gleich Functionen τ'_ν von η, ζ (29 so zwar, dass man vorab diese Functionen auf gemeinsamen Ne

ner bringt und dann $y_0, \ldots y_4$ gleich setzt den betr. Zählern, p gleich dem Nenner. Wegen der Zuordnung der Indices ist dabei eine Bemerkung nöthig. So oft man die y permutirt, erfährt $\frac{\psi_1}{\psi_2}$ eine von den 60 linearen Transformationen. Wendet man die letztere auf $\frac{\eta}{\zeta}$ an, so permutiren sich ihrerseits die τ'_ν. Es sollen die y den Zählern der τ'_ν in der Reihenfolge gleich gesetzt werden, dass die zusammengehörigen y und τ'_ν dieselben Permutationen erfahren.

Ausserdem werde ich, was nach Satz 4) immer angeht, die τ'_ν so wählen, dass die Functionen ψ_1, ψ_2 nach Einsetzung der τ'_ν nicht identisch verschwinden.

Jetzt ersetze man die τ'_ν durch ihre Ausdrücke in t_ν. So wird:

$$(31) \qquad \frac{\psi_1\,(y_0 \ldots y_4,\, p)}{\psi_2\,(y_0 \ldots y_4,\, p)} = \frac{\omega_1\,(t_0 \ldots t_4)}{\omega_2\,(t_0 \ldots t_4)},$$

wo ω_1, ω_2 ganze homogene Functionen der t_ν, die ich ebenso bezeichne, wie die Functionen in (30), weil sie dieselbe Eigenschaft haben. Denn $\frac{\psi_1}{\psi_2}$ soll die 60 linearen Transformationen erfahren, wenn man die y permutirt, also auch $\frac{\omega_1}{\omega_2}$, wenn man die t permutirt.

Ersetzt man jetzt in ω_1, ω_2 (31) die t_ν durch ihre Ausdrücke in η, ζ, so muss sich, nach Satz 5), im Zähler und Nenner ein gemeinsamer Factor von ungerader Ordnung in η, ζ absondern lassen.

Diess aber führt zu einem Widerspruche; denn man kann zeigen, dass ein etwa vorhandener gemeinsamer Factor von gerader Ordnung sein muss. Hieraus folgt dann die Unmöglichkeit der Functionen $\frac{\psi_1}{\psi_2}$.

Enthält nämlich Zähler und Nenner etwa den linearen Factor

$$\mu\eta - \lambda\zeta,$$

so erhalten für $\frac{\eta}{\zeta} = \frac{\lambda}{\mu}$ die $\frac{y}{p}$ Werthe, für welche sowohl ψ_1 als ψ_2 verschwindet. Diess ändert sich nicht, nach der oben

voraufgeschickten Bemerkung, wenn man die y permutirt. Daher müssen in dem grössten gemeinsamen Factor neben $\mu\eta - \lambda\zeta$ alle diejenigen linearen Factoren enthalten sein, welche aus $\mu\eta - \lambda\zeta$ durch die 60 linearen Transformationen entstehen. Aber nach Satz 1) ist die Anzahl dieser Ausdrücke immer gerade. Also besteht der grösste gemeinsame Factor aus Aggregaten von einer jedesmal geraden Anzahl linearer Factoren, ist also selbst gerade, wie behauptet wurde; also hat man Widerspruch.

§. 5. Der Kronecker'sche Satz.

Das im vorangehenden Paragraphen bewiesene Theorem subsumirt sich als specieller Fall unter den in der Einleitung erwähnten Kronecker'schen Satz. Umgekehrt werde ich den letzteren jetzt in der Art beweisen, dass ich ihn auf jenes Theorem zurückführe.

Man kann den Kronecker'schen Satz etwa so formuliren. Sei φ (y) eine rationale Function der y, welche bei den 60 Vertauschungen der y nicht ungeändert bleibt. Die verschiedenen bei diesen Vertauschungen entstehenden Werthe hängen von einer Resolvente ab. Es ist bei durchaus willkürlichen y unmöglich, φ so zu wählen, dass in der betr. Resolvente nur **ein** Parameter auftritt (wie z. B. in der Ikosaedergleichung).

Um den Beweis zu leisten, zeige ich: Wenn bei der allgemeinen Gleichung fünften Grades eine Resolvente mit nur einem Parameter existirte, so könnte man sie in eine Ikosaedergleichung verwandeln.

Die verschiedenen Werthe, die φ bei Permutation der y annimmt, seien in bestimmter Anordnung:

$$\varphi_1, \varphi_2, \ldots \varphi_n .$$

Vertauscht man die y durch die 60 gestatteten Permutationen, so erscheinen die $\varphi_1 \ldots \varphi_n$ in anderer Anordnung wieder, und ich betrachte die 60 Anordnungen der φ, welche auf diese Weise entstehen.

Da die φ von nur einem Parameter abhängen, so durchlaufen die Anordnungen $\varphi_1 \ldots \varphi_n$, wenn sich die y beliebig ändern, ein Werthgebiet von nur einer Dimension. Dieses Werthgebiet ist rational durch einen Parameter darstellbar.

Denn man kann die y jedenfalls solchen rationalen Functio-

nen einer Grösse λ gleichsetzen, dass die φ nicht constant bleiben; dann durchlaufen die $\varphi_1, \ldots \varphi_n$ als rationale Functionen von λ das ganze ihnen gestattete Werthgebiet. Statt λ kann man dann weiter einen anderen Parameter μ in der Weise einführen, dass die φ nicht nur rationale Functionen des μ sind, sondern auch μ eine rationale Function der φ und also der y. (Vergl. einen Aufsatz von Lüroth im 9. Bande der Math. Annalen p. 163.) Ich behaupte dann, dass eine geeignete lineare Function von μ

$$\eta = \frac{\alpha\mu + \beta}{\gamma\mu + \delta}$$

von einer Ikosaedergleichung abhängt. Diess ist derselbe Schluss, den ich in §. 3 der vorigen Note und in §. 1 der diessmaligen Mittheilung in mehr speciellen Fällen anwandte; er kann also, wie an jenen Stellen, als bewiesen gelten; ich gehe auf seine Erörterung bei der gegenwärtigen Gelegenheit nicht weiter ein.

Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium in Erlangen.

Von

E. von Gorup-Besanez.

(Vorgetragen am 13. November 1876.)

I) Ueber Melissylalcohol von L. v. Pieverling.

Diesen Alcohol, dessen Derivate noch ziemlich unvollständig bekannt waren, stellte Hr. v. Pieverling aus Carnaubawachs mittelst den von Story-Maskelyne [1]) angegebenen Methoden dar, welche er jedoch dahin modificirte, dass er das rohe Wachs, welches Story-Maskelyne direct verseift, zunächst so lange mit starkem Weingeist bei + 20 bis + 25° extrahirte, als dieser sich noch färbte. Die Ausbeute betrug circa 11 pCt. des Wachses. Die Notiz von Story-Maskelyne [2]), dass der Melissylalcohol (Melissin) aus Carnaubawachs durch einfache Extraction mit kochendem Alcohol gewonnen werden könnte, fand v. Pieverling nicht bestätigt. Nach den auf Verseifung des Carnaubawachses beruhenden Methoden dargestellt, erhielt v. Pieverling den

Melissylalcohol $C_{30}H_{62}O$ aus Aether umkrystallisirt in leichten seideglänzenden Nadeln von blendendweisser Farbe, bei + 85° zu einem farblosen Oele schmelzend, unter Luftzutritt stärker erhitzt ohne Rückstand verbrennend. Der geschmolzene Alcohol erstarrt bei + 84°. Die Elementaranalyse lieferte der Formel des Melissylalcohols entsprechende Zahlen. Von Derivaten hat Hr. v. Pieverling nachstehende dargestellt:

Melissyljodür $C_{30}H_{61}J$ erhielt er, indem er Melissylalcohol im Oelbade auf + 120° erhitzte, und dann Phosphor, sodann Jod allmälig und in kleinen Portionen eintrug, wobei er Sorge

1) Chem. Soc. Journ. VII. 87.

2) Zeitschr. f. Chem. 1869. 300.

trug, dass die Temperatur 150° nicht überstieg. Nach beendigter Reaction wurde ein geringer Ueberschuss von Jod mit wenig Phosphor entfernt, durch Auskochen mit Wasser Jodphosphor zerstört. Hierauf wurde mit Alcohol kochend ausgezogen, filtrirt, der Alcohol abdestillirt und der Rückstand aus Ligroin (30 bis 40° Siedepunct) krystallisirt. Kleine weisse glänzende Blättchen in den Löslichkeitsverhältnissen dem Melissylalcohol gleichend. Schmelzp. 96,5°. An der Luft erhitzt, unter Entwicklung von Joddämpfen verbrennend. Die Elementaranalyse lieferte der Formel $C_{30}H_{61}J$ entsprechende Zahlen:

	berechnet	
C	66,694	65,168
H	11,132	11,324
J	23,174	22,765

während Story-Maskelyne Zahlen erhielt, die zur Formel $C_{31}H_{63}J$ führten.

Melissylchlorür. $C_{30}H_{61}Cl$ stellte v. Pieverling dar, indem er Melissylalcohol und Phosphorpentachlorid mehrere Stunden lang im Wasserbade im zugeschmolzenen Rohre erhitzte. Beim Oeffnen der Röhre entwichen Ströme von Chlorwasserstoff. Zur Reinigung wurde es mit Wasser ausgekocht, in Aether kochend gelöst, und aus kochendem Aether wiederholt und so lange abgeschieden, bis der Schmelzpunkt bei 64,5° constant blieb. Wachsartige Masse von gelblicher Farbe, aus keinem Lösungsmittel krystallisirend, sondern beim Erkalten der heissen Lösungen sich als Gallerte abscheidend. Aus Ligroin erfolgt die Ausscheidung in weissen Flocken, die aber keine Spur von Krystallisation zeigen. Zersetzt sich über seinen Schmelzpunkt weiter erhitzt bald, und verbrennt mit Fettflamme. Lieferte bei der Analyse der Formel sich anpassende Werthe: Im Mittel aus zwei Analysen: C 78,981, H 13,578, Cl 7,877 während die Berechnung C 78,860, H 13,363, Cl 7,777 verlangt. Wurde Melissylalcohol mit mehr als der äquavalenten Menge Phosphorchlorid behandelt, so wurde ein weisser harzartiger Körper erhalten, jenem ähnlich, welchen Brodie[1]) unter dem Namen Chlormelal beschreibt.

Melissylmercaptan $C_{30}H_{61}HS$. Nach der von Fridau[2])

1) Ann. Ch. u. Pharm. LXXI. 147.

2) Daselbst LXXXIII. 16.

bei der Darstellung des Cetylsulfürs befolgten Methode vermochte v. Pieverling das homologe Melissylsulfür nicht zu erhalten. Wurde Mellissylchlorür mit concentrirter alcoholischer Lösung von einfach Schwefelkalium am Rückflusskühler gekocht und das Product durch Waschen mit heissem Wasser und öfteres Abscheiden aus Benzol gereinigt, so wurde das Hydrosulfür erhalten. Amorphes gelbliches Pulver, leicht löslich in kochendem Benzol und Chloroform, schwer oder unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Schmilzt bei 94,5°, erstarrt bei 93°. Bei Luftzutritt erhitzt verbrennend.

Die Formel $C_{30}H_{61}HS$ verlangt:		gefunden im Mittel aus 3 An:
Kohlenstoff	79,296	78,668
Wasserstoff	13,656	13,699
Schwefel	7,048	7,055

Melissylamin. $C_{30}H_{61}NH_2$ rein zu gewinnen, gelang v. Pieverling nach der von Fridau bei der Darstellung des Tricetylamins befolgten Methode nicht. Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgase auf geschmolzenes Melissyljodür erhielt er einen Körper, der nach zwei Stickstoffbestimmungen zu schliessen (1,73 pCt. u. 1,861 pCt. N.) ein Gemenge der drei Basen: Amid-, Imid- und Nitrilbase war. Für die basische Natur sprach sein Verhalten zu Salzsäure und Platinchlorid.

Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$. Von dieser Säure ist ausser den Angaben von Brodie[1]) wenig bekannt. v. Pieverling erhielt sie, indem er Melissylalcohol mit der dreifachen Menge Kalikalk gut gemischt so lange auf 220° erhitzte, als sich noch Wasserstoff entwickelte. Der Inhalt der Röhre wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die abgeschiedene Säure mit Wasser gewaschen, in Alcohol gelöst und die Lösung mit Bleiacetat gefällt. Aus dem gereinigten Bleisalze wurde die Säure durch Digestion mit salzsäurehaltigem Alcohol abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alcohol gereinigt. Prächtig seideglänzende Schuppen, unter dem Mikroscope feine radial gestellte Nadeln, bei 88,5 schmelzend, von den Löslichkeitsverhältnissen der Fettsäuren, in Aether aber nicht besonders leicht löslich. Lieferte bei der Elementaranalyse der Formel sich gut anpassende Werthe:

1) Philos. Transact. 1849. 94. Philos. Mag. XXXV. 247. Ann. Ch. Ph. LXXI. 149.

C 79,615, H 13,48; berechn.: C 79,646, H 13,274. Von Salzen wurden dargestellt:

Melissinsaures Blei $(C_{30}H_{59}O_2)_2Pb$ stark abfärbendes, amorphes gelblichweisses Pulver in Alcohol und Aether unlöslich, löslich in kochendem Chloroform und Toluol. Aus letzterem krystallisirt das Salz beim Verdunsten im Vacuum in glänzenden derben Nadeln. — Melissinsaures Silber $C_{30}H_{59}Ag\ O_2$ fiel aus der heissen alcoholischen Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz einer alcoholischen Lösung von Silbernitrat. Weisse amorphe Masse, am Lichte sich rasch bräunend. Schmilzt zwischen 94 und 95° und wird dabei ganz schwarz. Löslich in heissem Chloroform und Toluol. Zwei Silberbestimmungen ergaben im Mittel 19,3 pCt. Silber. Die Berechnung verlangt 19,32 pCt. — Melissinsaures Kupfer $(C_{30}H_{59}O_2)_2Cu$ wurde durch Fällung der Lösung des Kaliumsalzes mit alcoholischer Lösung von neutralem Kupferchlorid erhalten. Hellgrünes abfärbendes Pulver. Unlöslich in Alcohol und Aether, löslich in Toluol und Chloroform. — Melissinsaures Kalium $C_{30}H_{59}KO_2$ durch Neutralisation der Lösung der Säure mit Kaliumcarbonat dargestellt, scheidet sich aus alcoholischer Lösung in weissen glänzenden Nadeln ab, aus Aether in glänzenden Schüppchen. Ist in etwa 20 Th. Wasser zu einer trüben schleimigen Flüssigkeit löslich.

Melissinsaures Aethyl $C_{30}H_{59}(C_2H_5)O_2$ wurde durch Behandlung von Jodaethyl mit melissinsaurem Silber dargestellt. Weisse leichte wachsartige Masse ohne erkennbare krystallinische Form. Schmilzt bei 73° und erstarrt bei 72°. Geruch- und geschmacklos. Liefert mit concentrirter Kalilauge destillirt, melissinsaures Kalium und Alcohol. Die Analyse ergab die der Formel entsprechenden Werthe:

	berechnet	gefunden (Mittel aus 2 An.)
Kohlenstoff .	80,000	79,978
Wasserstoff .	13,334	13,687

Melissinsaures Amyl $C_{30}H_{59}(C_5H_{11})O_2$. Durch Sättigung einer Lösung von Melissinsäure in reinem Amylalcohol (Siedep. 132°) mit Chlorwasserstoffgas dargestellt, aus Aether umkrystallisirt, weisse glänzende Nadeln, bei 69° schmelzend, bei 67° wieder erstarrend. Löslich in Alcohol, Aether, Chloroform und Benzol. Bei der Destillation mit Kalilauge liefert es Amylalcohol und melissinsaures Kalium. Die Analyse ergab:

	berechnet	gefunden (Mitt. aus 2 An.)
Kohlenstoff .	80,460	 80,181
Wasserstoff .	13,400	 13,606

Melissylcyanür konnte nicht rein, eine Melissinsulfonsäure gar nicht erhalten werden.

Durch Einengen der ätherischen Mutterlaugen, aus welchen bei Darstellung des Melissylalcohols sich dieser abgeschieden hatte, wurde eine kleine Menge eines nahe bei 80° schmelzenden Alcohols gewonnen: sehr leichte weisse verfilzte Nadeln, leicht löslich in Alcohol und Aether. Die bei der Analyse des Körpers erhaltenen Zahlen entsprachen der Formel $C_{27}H_{56}O$, welche dem Cerylalcohol zukommt.

2) Ein Beitrag zur Kenntniss organischer Selenverbindungen, von Demselben.

Diäthylmonoseleniet $Se(C_2H_5)_2$. Alle bisher angegebenen Methoden zur Darstellung dieser Verbindung fand Hr. v. Pieverling ungenügend. Sie gaben ihm stets ein mehr oder weniger mit dem Diäthyldiseleniet $Se_2(C_2H_5)_2$ verunreinigtes Product. Rein erhielt er es, indem er zuerst nach Rathke's Angabe fünffach Selenphosphor mit äquivalenten Mengen von äthylschwefelsaurem Kalium, Kalihydrat und nicht zu viel Wasser der Destillation unterwarf, das weitere Verfahren aber dahin modificirte, dass er das gewonnene Product von Neuem mit der halben Menge äthylschwefelsaurem Kalium, Kalihydrat und Wasser unter Zusatz eines kleinen Stückchens gewöhnlichen Phosphors mehrere Stunden digerirte. Die Destillation ergab dann ein vollkommen farbloses Product, frei von dem scheusslichen Geruch des Diseleniets. Die Analysen entsprachen fast theoretisch genau der Formel. Die Verbindung ist ein klares, farbloses, leicht bewegliches Liquidum von lauchartigem Geruch, bei 108° siedend.

Triäthylselenjodid: $Se(C_2H_5)_3J$. Diäthylmonoseleniet und Jodäthyl in molecularen Mengen gemischt, wirkten zunächst nicht aufeinander ein. Nach 24 Stunden befanden sich zwar in der Mischung einige farblose Nadeln, aber erst nach 10 Tage war dieselbe vollständig zu einem Krystallgewirre erstarrt. Zwischen Filtrirpapier stark gepresst und im Vacuum getrocknet stellte die Verbindung weisse Krystallmassen vom Ansehen de Bittersalzes dar von schwachem Lauchgeruch, luftbeständig, i

Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alcohol, wenig in Aether. Die Analysen ergaben der Formel entsprechende Zahlen. Die auffallendste Eigenschaft des Triäthylselenjodids ist die, sich bei einer Temperatur von 80 bis 126° vollständig zu dissociiren ohne vorher zu schmelzen. Im Destillate wurde ein farbloses moleculares Gemisch von Diäthylmonoseleniet und Jodäthyl erhalten, das nach wenig Stunden sich wiederum zu der festen Verbindung, aus der es entstand, vereinigt hatte.

Triäthylselenhydroxyd $Se(C_2H_5)_3OH$, wurde durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf in wenig Wasser gelöstes Triäthylselenjodid erhalten. Hr. v. Pieverling constatirte die stark alkalische Beschaffenheit des weingelben Liquidums, konnte aber dasselbe im Vacuum nicht zur Trockene bringen. An der Luft absorbirte die syrupdick gewordene Lösung begierig Wasser und Kohlensäure.

Von den Salzen der Base wurden das salzsaure, oxalsaure und weinsaure Salz dargestellt. An der Luft ist nur das weinsaure Salz beständig und zur Analyse geeignet. Es krystallisirt in kleinen blassrosarothen Nadeln, besitzt wie die anderen Salze einen lauchartigen Geruch und scharf bitteren Geschmack. Die Analyse ergab 2 Mol. Krystallwasser und einen der Formel des sauren Salzes: $(C_4H_5O_6)\ Se(C_2H_5)_3 + H_2O$ entsprechenden Säuregehalt.

Triäthylselenchlorid-Platinchlorid: Platinchlorid im Ueberschusse einer Lösung des salzsauren Salzes zugesetzt, veranlasste sofort die Bildung eines hellgelben krystallischen Niederschlags. Aus der Lösung desselben in viel heissem Wasser schieden sich beim Erkalten prachtvolle reflectirende rothe Krystalle aus, spitze Rhomboëder mit gerader Endfläche in vollkommenster Ausbildung. Die Analyse ergab 26,13 Platin: die Formel: $Se(C_2H_5)_3Cl_2, PtCl_4$ verlangt 26,58 Pt.

Die Versuche Rathke's [1]), ein Teträthylseleniet Se $(C_2H_5)_4$ darzustellen, hat Hr. v. Pieverling mit seinem sehr reinen Material wiederholt. In der Kälte, wirken indess Zinkäthyl und Triäthylselenjodid in keiner Weise aufeinander ein. Beim Erhitzen der Mischung aber zum Sieden erfolgt Dissociation des Triäthylselenjodides. Die stark basischen Eigen-

1) Ann. Chem. u. Ph. CLII. 210.

schaften des Triäthylselenhydroxydes lassen nicht bezweifeln, dass seine Constitution in der Formel

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > Se < \begin{matrix} C_2H_5 \\ OH \end{matrix}$$

Ausdruck findet.

3) Ueber die fetten Säuren der Butter von E. Wein.

In seiner mustergültigen Arbeit über das Butterfett zog W. Heintz[1]) nur die festen oder eigentlichen fetten Säuren in den Kreis seiner Untersuchungen, während die bereits im Jahre 1844 erschienene Arbeit von U. Lerch[2]) vorzugsweise die flüchtigen Säuren der Butter berücksichtigt. Zu jener Zeit aber wusste man von Isomerien dieser Säuren nichts, und auch später wurde durch Grünzweig [3]) in seiner Arbeit über Buttersäuren verschiedenen Ursprungs nur festgestellt, dass die Buttersäure des Butterfettes die normale sei. Herr Wein unterzog sich der Aufgabe, das Fett der Kuhbutter einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen mit Berücksichtigung der flüchtigen fetten Säuren, ihrer Trennung und ihrer Constitution. Bei der Trennung der festen Fettsäuren und der Oelsäure befolgte er die von Heintz angegebene Methode der partiellen Fällung mit essigsaurer Magnesia mit bestem Erfolge und kam zu den gleichen Resultaten wie der genannte Chemiker. Er fand nämlich, dass in der Butter von eigentlichen Fettsäuren Palmitinsäure vorwiegend, dann Oelsäure, Stearinsäure, Myristinsäure und Arachinsäure enthalten seien, letztere beiden Säuren aber in geringen Mengen. Die Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ stellte er aus der ersten Säureportion dar. Das Säuregemenge schmolz bei + 55,5°, nach dem Umkrystallisiren bei + 55°. Es wurde wiederholt mit Magnesiumacetat fractionirt gefällt. Die dann durch Zersetzung mit Salzäure erhaltene Säure schmolz nun bei 61,5°. Durch öfteres Umkrystallisiren der so erhaltenen Säure erhielt er die Schmelzpuncte 64°, 66°, 68°, 69°, 70°, 72° und zuletzt 74,5°. Durch abermaliges Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunct nicht mehr erhöht. Der für Arachinsäure angegebene Schmelzpunct liegt bei 75°. Die Säure krystallisirte in seideglänzenden Schuppen, welche beim Liegen an der Luft in

---

1) Poggend. Ann. XC. 137.
2) Ann. d. Chem. u. Ph. XLIX. 212.
3) Ann. d. Chem. u. Ph. CLXII. 193.

ein weisses undurchsichtiges Pulver zerfielen. Die Analyse ergab im Mittel aus zwei Analysen:

		berechnet
Kohlenstoff . .	76,60	76,92
Wasserstoff . .	12,93	12,82

Schmelzpunct und Analyse ergaben daher, dass die in Alcohol schwerer wie Stearinsäure lösliche Säure mit höherem Schmelzpuncte die von Heintz als Butinsäure bezeichnete Arachinsäure war.

Die Myristinsäure stellte Hr. Wein aus den letzten bei etwa 46° schmelzenden Säureportionen dar, indem er diese Säuren umkrystallisirte. Erst nach achtmaligem Umkrystallisiren gelang es ihm, die Myristinsäure rein zu erhalten. Er erhielt folgende Schmelzpuncte: 49,5°, 49,7°, 50°, 50,2°, 50,7°, 53,5° und schliesslich 53,7°. Heintz gibt in seiner Tabelle den Schmelzpunct für Myristinsäure mit 53,8° an. Die Säure krystallisirte in seideglänzenden Schüppchen und war von allen Fettsäuren des Butterfettes, die in Alcohol am Leichtesten lösliche. Die Analyse ergab die der Formel $C_{14}H_{28}O_2$ entsprechenden Werthe:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff . .	73,34	73,68
Wasserstoff . .	12,44	12,28

Zur Trennung der flüchtigen Fettsäuren benützte Hr. Wein die von Lerch ersonnene Methode, welche im Wesentlichen darin besteht, dass die Säuren in die Baryumsalze verwandelt, und diese durch partielle Lösung getrennt werden. Die so erhaltenen Baryumsalzportionen trennt man dann weiter durch fractionirte Krystallisation. Hr. Wein fand diese Methode nur theilweise befriedigend.

Die bei Zersetzung der Butterseife mit Schwefelsäure erhaltene wässrige Schicht, welche die flüchtigen Fettsäuren enthalten musste, der Destillation unterworfen, gab ein milchig trübes Destillat, auf dem Krystallschüppchen schwammen. Mit Barytwasser neutralisirt und im Wasserbade zur Trockne gebracht, lieferte es einen Salzrückstand, der mit dem 6fachen Gewichte Wasser ausgekocht wurde. Die Lösung, welche die leichter löslichen Baryumsalze enthalten musste, wurde filtrirt und der Rückstand bis zur vollständigen Lösung mit kochendem vielem Wasser behandelt. Diese Lösung, welche die schwerer löslichen Baryumsalze enthalten musste, wurde sodann heiss filtrirt und zuerst

untersucht, während die Lösung der leicht löslichen Baryumsalze durch Concentriren derselben zur Krystallisation gebracht wurde.

Trennung der schwerlöslichen Baryumsalze. Nach Lerch's Vorgang versuchte Hr. Wein diese Salze durch fractionirte Krystallisation zu trennen, konnte aber auf diesem Wege zu keinem befriedigenden Resultate gelangen, da er immer wieder Gemenge erhielt. Er gab daher den Versuch auf und führte die Trennung nach der von Ferd. Grimm [1]), bei seiner aus dem hiesigen Universitätslaboratorium ebenfalls hervorgegangenen Untersuchung der fetten Säuren des ungarischen Weinfuselöls benutzten Methode der fractionirten Destillation aus. Er vereinigte die einzelnen Krystallisationen wieder, zersetzte die Baryumsalze mit concentrirter Phosphorsäure in der Wärme, hob die aufschwimmende Oelschicht ab und unterwarf sie der Destillation im Kohlensäurestrome. Das vor 220° Uebergehende berücksichtigte er nicht, da es jedenfalls die Säuren von höherem Kohlenstoffgehalte nicht enthielt, die von 220 bis 260°, und die von 260 bis 280° übergehenden Parthien wurden dagegen getrennt aufgefangen.

Durch fractionirte Destillation des zwischen 260 bis 280° Destillirenden erhielt Hr. Wein eine Säure von dem Siedepuncte 235 bis 238°. Die Säure wurde in das Baryumsalz verwandelt und dieses analysirt. Die Analyse ergab, dass es Baryumcaprylat war. Dasselbe verlangt 32,38 pCt. Baryum. Gefunden wurden:

	I.		II.
Ba.	32,31	. . .	32,29.

Ueber die Caprylsäuren ist sehr wenig bekannt. Eine als Octylsäure bezeichnete ist mit der gewöhnlichen Caprylsäure wahrscheinlich identisch. Genauer studirt ist übrigens nur die als Caprylsäure bezeichnete. Die Säure ist wahrscheinlich die normale. Hr. Wein bestimmte von dem Baryumsalze, welches kein Krystallwasser enthielt, die Löslichkeit. Im Mittel von zwei gut stimmenden Versuchen lösten

100 Th. Wasser . . 0,7615 Th. Salz bei + 18° C.

Nach v. Fehling lösen 100 Th. Wasser von + 10° 0,79 Th.

1) Ann. d. Ch. u. Ph. CLVII. 264.

Salz. Nach van Renesse lösen 100 Th. Wasser von + 20° 0,62 Salz. Die Säure war demnach gewöhnliche, d. h. wahrscheinlich normale Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$.

Das bei 260 bis 280° übergegangene Destillat abermals destillirt, ergab rasches Steigen des Thermometers auf 267°, bei welcher Temperatur, dem Siedepuncte der Caprinsäure das Meiste überging.

Das Destillat erstarrte in der Vorlage zum Krystallbrei. Die Säure wurde in das Baryumsalz verwandelt und ergab bei zwei Baryumbestimmungen dem Baryumcaprinat entsprechende Zahlen:

Berechnet Ba 28,6 ptC.
gefunden „ 28,58 „

Von Caprinsäuren kennt man mit Sicherheit nur eine. Die als Isocaprinsäure bezeichnete, welche Borodin [1]) durch Oxydation des Isocaprinalcohols und des Isocaprinaldehydes erhielt, und welche auch bei der Oxydation des Condensationsproductes des Valerals entstehen soll, kann als völlig legitimirt kaum angesehen werden. Sie siedet nach Borodin's Angabe bei 241,5° und ihr Baryumsalz ist wachsartig und krystallisirt schwer. Der Siedepunct der von Hrn. Wein erhaltenen Caprinsäure bei 267°, sowie der Umstand, dass er das Baryumsalz in schönen fettglänzenden Nadeln erhielt, beweisen, dass die Caprinsäure des Butterfettes die gewöhnliche ist.

Trennung der leichtlöslichen Baryumsalze. Diese, welche buttersaures und capronsaures Baryum enthielten, konnte Hr. Wein nach der Methode von Lerch durch fractionirte Krystallisation trennen, freilich erst nach wochenlangem Umkrystallisiren. Das zuerst Auskrystallisirende entfernte er, da es jedenfalls noch caprylsaures Baryum beigemengt enthielt. Aus den folgenden Krystallisationen krystallisirte zuerst capronsaures Baryum, hierauf buttersaures Baryum heraus. Capronsaures Baryum erhielt er in weissen, aus radial gestellten Nadeln bestehenden kugeligen Drusen. Die Baryumbestimmung ergab:

---

1) Borodin: Zeitschr. f. Chem. 1870. 416. Deutsche chem. Gesellsch. V. 435.

37,29 % Baryum
berechnet 37,33 % Baryum
Formel ($C_5H_{11}O_2)_2Ba$.

Krystallwasser enthielt das Baryumsalz nicht. Im Mittel aus zwei gut stimmenden Versuchen lösten 100 Th. Wasser von + 24° C. 10,215 Salz. Lieben und Rossi geben an, dass 100 Th. Wasser von + 18,5° C. 8,5 Th. Salz der normalen Säure lösen, während Chevreul für sein aus der Butter gewonnenes Baryumsalz der Capronsäure fand, dass 100 Th. Wasser von + 20° 8 Th. Salz lösen. Hr. Wein fand ferner, dass die durch Schwefelsäure aus dem Baryumsalze frei gemachte Säure bei 200° bis 204° destillirte. Diese Befunde machen es zweifellos, dass die von Hrn. Wein gefundene Capronsäure die normale war. Entscheidend ist vorzugsweise die Krystallform und das Löslichkeitsverhältniss des Baryumsalzes. Von dem gewöhnlichen capronsauren Baryum (isobutylessigsaurem) lösen nach Lieben und Rossi 100 Th. Wasser von + 18,5° C. 34,65 Salz. Die übrigen Capronsäuren: Dimethyläthylessigsäure, Isocapronsäure und Diäthylessigsäure kommen nicht in Frage.

Das buttersaure Baryum, welches aus der Mutterlauge von dem capronsaurem Baryum krystallisirte, erhielt Hr. Wein in fettglänzenden Säulen ohne Krystallwasser. Da schon vor ihm Hr. Grünzweig [1]) nachgewiesen hatte, dass die Buttersäure des Butterfettes die normale ist, so konnte Hr. Wein die Richtigkeit aller Angaben Grünzweig's lediglich constatiren. 100 Th. Wasser lösten bei + 18° 0,416 Silbersalz; die durch Zersetzung des Baryumsalzes erhaltene freie Säure destillirte bei 157 bis 158°, und der gleichfalls dargestellte Aethyläther bei + 118 bis 120°.

So wenig wie seinen Vorgängern gelang es Hrn. Wein im Butterfett Propionsäure, Valeriansäure, Oenanthylsäure und Pelargonsäure nachzuweisen. Dagegen wies er qualitativ geringe Mengen von Essigsäure und Ameisensäure nach, wohl Producte der als Ranzigwerden bezeichneten Oxydation. Soweit endlich über die Constitution der flüchtigen fetten Säuren thatsächliches Material vorliegt, waren die gefundenen die normalen. Bezüglich der eigentlichen Fettsäuren stimmen die von Hrn. Wein er-

---

1) Ann. Chem. Ph. CLXII. 193.

haltenen Resultate mit denen von W. Heintz vollkommen überein.

4) Vergleichende Untersuchungen über die Methoden der Milchanalyse von G. Christenn.

In den letzten Jahren sind mehrere Methoden zur Analyse der Kuh- und Frauenmilch, oder zur Bestimmung einzelner Bestandtheile derselben beschrieben, welche ihre Berechtigung auf die Voraussetzung gründen, dass die Haidlen'sche Methode der Analyse der Milch unrichtige Resultate liefere, eine Voraussetzung, deren nähere Begründung man aber in den bezüglichen Arbeiten vergeblich sucht. Bei dem Interesse, welches die Frage nach der besten Methode der Milchanalyse an und für sich, namentlich aber in erhöhtem Masse seit dem Aufschwunge der Agriculturchemie und Thierernährungslehre beansprucht, erschien es zeitgemäss, die Frage auf experimentell-kritischem Wege zu erörtern. Dieser Aufgabe unterzog sich auf meinen Vorschlag Hr. Christenn. Die Methoden, welche er einer vergleichenden analytischen Prüfung unterwarf, waren diejenige von Haidlen [1], von Hoppe-Seyler [2], Tolmatscheff [3]) und von Brunner [4]; ausserdem prüfte er auch die Methode der Fettbestimmung der Frauenmilch von Schukoffsky [5], endlich die Angabe Brunner's, der zu Folge die Frauenmilch 2,3 bis 4,5 mal mehr Stickstoff enthalten solle, als ihrem Gehalt an Eiweisskörpern, diese auf Caseïn berechnet, entsprechen würde. Die Milch, die Hr. Christenn zu seinen Versuchen benützte, war theils Kuhmilch, theils Frauenmilch. Letztere erhielt er aus der hiesigen Entbindungsanstalt. Entweder alle, oder die wichtigeren Milchbestandtheile einer und derselben Milch wurden nach den oben aufgezählten Methoden bestimmt und die Resultate unter einander verglichen. Von der Brunner'schen Methode abgesehen, welche sich als völlig unbrauchbar erwies, lieferten alle übrigen gut übereinstimmende Werthe, und waren die Differenzen, welche sich namentlich für die Eiweiskörper einigermassen geltend

1) Ann. d. Ch. u. Ph. XLIV. 273.
2) Handb. d. phys. path. chem. Analyse 4. Aufl. 434.
3) Hoppe-Seyler: med. chem. Untersuch. 273.
4) Pflüger's Arch. f. Physiol. VII. 442.
5) Berl. chem. Berichte. V. 76.

machten, gleichwohl nicht sehr erheblich, sie betrugen kaum $^1/_2$%. So wurden beispielsweise erhalten an Eiweisskörpern bei Frauenmilch nach Haidlen 2,36%, nach Hoppe-Seyler 2,67%. Eine Analyse einer anderen Frauenmilch nach Haidlen und Tolmatscheff ausgeführt, gab 2,34% (Haidlen) und 1,89% Eiweisskörper. Ganz ähnliche Resultate wurden bei der vergleichenden Analyse der Kuhmilch erhalten. Die Werthe für Butter und Milchzucker nach den verschiedenen Methoden, die freilich nur sehr wenig von einander abweichen, bestimmt, zeigten dagegen die befriedigendste Uebereinstimmung, so dass die Untersuchung von Christenn in ihren Hauptresultaten als eine Ehrenrettung der vielverläumdeten Haidlen'schen Methode angesehen werden kann. Die Hoppe-Seyler'sche Methode ist allerdings die vollständigste, insoferne sie Caseïn und Albumin gesondert bestimmt. Bei der Fettbestimmung nach Hoppe-Seyler glaubt Christenn auf zwei Momente aufmerksam machen zu sollen; nämlich eine kleinere Menge Milch in Arbeit zu nehmen, wie die angegebene, ferner statt ein gleiches Volumen Kalilauge, nur einige Tropfen derselben zuzusetzen. Durch ersteres erspart man Aether und Zeit, durch letzteres wird die Einwirkung der Kalilauge auf Fett und Milchzucker, wie auch schon Schukoffsky hervorhebt, wenn auch nicht aufgehoben, so doch bedeutend verzögert. Für die Analyse der Frauenmilch ist die Hoppe-Seyler'sche Methode insoferne wenig geeignet, als ihre Ausführung grössere Milchquantitäten voraussetzt, wie in der Regel zu Gebote stehen. Die Methode von Tolmatscheff ist nur eine Modification der Hoppe-Seyler'schen, wobei auf die Trennung von Caseïn und Albumin verzichtet wird. Frener macht Christenn geltend, dass bei Anwendung dieser Methode die Fällung der Eiweisskörper zwar eine vollständige ist, aber beim Auswaschen mit verdünntem Alcohol etwas Albumin wieder in Lösung gehe. Der Vorschlag Tolmatscheff's [1]), die Lösung zu kochen, hebt den Verlust nicht völlig auf. Der Hauptvorzug der Haidlen'schen Methode ist der, dass sie geringe Mengen Milch beansprucht, und bei allen Milchgattungen anwendbar ist. Bei dieser Methode lassen sich drei Puncte aufstellen, welche die Bestimmungen ungenau machen können. Der Gyps, indem er rasch

---

1) Pflüger's Arch. f. Physiol. XIII. 194.

Feuchtigkeit anzieht, verlangt langes Trocknen und oftmaliges Wägen bis zum constanten Gewicht; da er endlich in verdünntem Alcohol durchaus nicht unlöslich ist, so kann der Zuckergehalt auf Kosten der Eiweisskörper leicht ein wenig zu hoch ausfallen. Beiden Uebelständen wird abgeholfen, wenn man nach dem Vorschlage von Otto und Brunner reinen Quarzsand, oder wie Hr. Christenn es that, reines Glaspulver verwendet. Letzteres erleichtert einerseits das Trocknen sehr, ebenso aber auch das Extrahiren mit Aether und Alcohol. Es setzt sich ziemlich rasch ab, und gestattet, indem die scharfen Kanten seiner Theilchen beim Schütteln das eingetrocknete Caseïn desaggregiren, den Extractionsmitteln für Fett und Zucker leichten Zugang. Hr. Christenn hält es endlich für zweckmässig, beim Trocknen des Milchrückstandes (zur Bestimmung des Wassers und der festen Stoffe) die Temperatur von 105° C. nicht zu überschreiten, da bei 110° die Färbung des Rückstandes immer schon eine beginnende Zersetzung zu erkennen gebe. Die Methode von Brunner giebt, soweit sie von den andern Methoden abweicht, also zunächst bezüglich der Bestimmung der Eiweisskörper, unbrauchbare Resultate. Hr. Christenn analysirte eine und dieselbe Frauenmilchprobe nach Brunner und nach Haidlen, und erhielt nach ersterer Methode für die Eiweisskörper 0,91% nach letzterer 1,77%. Bei der Bestimmung der Eisweisskörper nach Brunner (mittelst Natriumsulfates) bekam Hr. Christenn anfangs ein klares Filtrat, welches erträglich filtrirte, sich aber bald zu trüben anfing. Es musste sich also ein Theil der Eiweisskörper beim Auswaschen gelöst haben, was auch die Analyse bestätigte. Puls meint, dass bei dieser Methode es durchaus erforderlich sei, der Milch beim Sieden eine deutlich saure Reaction zu geben. Aber auch er erhielt trotzdem keine genauen Resultate, indem das ablaufende Filtrat zuletzt immer deutliche Eiweissreactionen gab. Die Gründe, warum Brunner bei seinen Analysen der Frauenmilch von jenen seiner Vorgänger so stark abweichende Resultate erhielt, können jedenfalls nur zum Theile, vielleicht bezüglich des auffallend geringen Fettgehaltes, den er fand (im Mittel 1,73%), darin gesucht werden, dass die früheren Analysen der Frauenmilch sich auf Milch, bald nach dem Gebären secernirt, bezogen, während er die meisten Milchproben von Frauen nahm, die schon vor mehreren Monaten geboren hatten; bezüglich der Eiweisskörper führen sie jedenfalls,

wie die Analysen von Christenn zeigen, auf die mangelhafte Bestimmung der Eiweisskörper zurück. Für die Frauenmilch erhielt übrigens Hr. Christenn ebensowohl als auch für Kuhmilch gute Resultate nach folgender von ihm ersonnener Methode, die aus der von ihm gemachten Beobachtung abgeleitet wurde, dass sich Fett, Milchzucker und die löslichen Salze von den Eiweisskörpern durch ein Gemisch von 1 Th. Aether und 2 Th. Alcohol sehr gut trennen lassen.

10 Grm. Frauenmich wurden in einem Becherglase mit 10 Cc. Aether und 20 Cc. Alcohol versetzt, mit einem Glasstabe gut umgerührt, wodurch die Eiweissstoffe schön weiss herausfielen. Er filtrirte durch ein gewogenes Filter, wusch mit dem nämlichen Gemisch von Aether und Alcohol so lange aus, bis das Filtrat, welches anfangs trüb war, anfing hell zu werden und bis die Eiweisskörper auf dem Filter pulverig wurden. Den Rückstand nebst Filter trocknete er bei 100° bis zum constanten Gewicht und erhielt so nach Abzug des Filtergewichts das Gewicht der Eiweisskörper plus dem der unlöslichen Salze. Die letzteren wurden durch Veraschen des Niederschlages gefunden. Das Filtrat verdunstete er vorsichtig, setzte das Verdunsten nach der Verjagung des Aethers und Alcohols bis zur Trockne fort, und erhitzte den Trockenrückstand bei 105° zum constanten Gewicht. Er erhielt so die Menge des Milchzuckers, der Fette und der löslichen Salze. Das Fett trennte er durch wiederholte Extraction mit Aether, so lange derselbe noch etwas aufnahm, und berechnete nach dem Trocknen des Rückstandes bis zum constanten Gewichte die Menge des Fettes aus dem Gewichtsverluste. Die löslichen Salze bestimmte er, indem er den Rückstand in heissem Wasser auflöste, in einer Platinschale zur Trockene verdampfte und so lange erhitzte, bis sich Alles in eine kohlige Masse verwandelt hatte. Diese zog er mit etwas heissem Wasser aus, verdampfte wieder, glühte abermals, und erhielt so durch Wägung des Glührückstandes die löslichen Salze. Die Gewichtsdifferenz war gleich der Menge des Milchzuckers. Sämmtliche Procentzahlen zusammen addirt ergaben die Menge der festen Stoffe und mithin auch jene des Wassers. Wir geben im Nachstehenden die erhaltenen Resultate gegenübergestellt den nach der Haidlen'schen Methode analysirten gleichen Milchproben:

In 100 Th.:

	Frauenmilch	Frauenmilch nach Haidlen	Kuhmilch	Kuhmilch nach Haidlen
Wasser	86,46	87,08	88,11	88,65
Feste Stoffe	13,53	12,92	11,89	11,35
Eiweissstoffe	1,85	1,79	3,49	3,27
Butter	3,83	4,04	2,60	2,45
Milchzucker	7,21	6,74	5,05	4,93
Salze	0,32	0,33	0,75	0,75
a) unlösliche	0,14	0,15	0,23	0,23
b) lösliche	0,18	0,18	0,52	0,52

Im Mittel aus 5 Analysen von 5 Portionen Frauenmilch, von welchen jede ein Gemisch von Milch verschiedener Wöchnerinnen war, erhielt Hr. Christenn nachstehende procentische Zahlen:

Wasser	87,24
Feste Stoffe	12,75
Eiweisskörper	1,90
Butter	4,32
Milchzucker	5,97
Salze	0,28

Bezüglich der optischen Milchprobe nach Alf. Vogel, welche durch die Arbeit von W. Fleischmann bereits theoretisch verurtheilt war, constatirte Hr. Christenn, dass durch dieselbe der Buttergehalt stets nicht unbedeutend höher (etwa um 1 pCt.) gefunden wird, wie auf analytischem Wege, und ebenso, dass es sich mit dem Lactobutyrometer von Salleron gerade umgekehrt verhält, indem bei Anwendung dieses Instrumentes der Buttergehalt der Butter zu niedrig gefunden wird, ein Resultat, welches mit von H. Schulze schon früher erhaltenen ebenfalls übereinstimmt.

Schliesslich unterwarf Hr. Christenn auch die seltsame Angabe Brunner's, dass die Frauenmilch 2,3- bis 4,5 mal mehr Stickstoff enthalte, als ihrem Gehalte an Eiweiskörpern, diese als Caseïn berechnet, entspreche, der experimentellen Prüfung. Zwar hatte schon Liebermann [1]) nachgewiesen, dass in den Milch-

1) Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. LXXII (2. Abth.) 1875.

dialysaten keine wägbare Menge Stickstoff enthalten sei, und fand er eine solche ebenso wenig in einer aus der Schweiz bezogenen Milchzuckermutterlauge; allein wohl fand er, dass wenn man die Eiweisskörper der Frauen- und der Kuhmilch nach der Brunner'schen Methode bestimmt, im Vergleich mit dem Stickstoffgehalte der Gesammtmilch sich ein Stickstoffdeficit ergiebt, welches aber bei Weitem nicht die Höhe erreicht, die Brunner findet. Heute aber, wo kein Zweifel mehr darüber bestehen kann, dass man die Eiweisskörper nach der Brunner'schen Methode viel zu niedrig erhält, kann auch das geringe von Liebermann gefundene Plus des Gesammtstickstoffs recht wohl hierin seine natürliche Erklärung finden. Herr Christenn hat durch eine Reihe von Versuchen, bei welchen die Eiweisskörper der Milch nach Haidlen bestimmt waren, nachgewiesen, dass in der Frauenmilch und in der Kuhmilch nur so viel Stickstoff enthalten sei, als den Eiweisskörpern entspricht. Bei seinen Versuchen wurde die Milch theils auf Marmor und theils auf Gyps eingetrocknet und der Stickstoff nach Will-Varrentrapp als Platinsalmiak bestimmt. Als Mittel mehrerer Versuche mit Frauenmilch angestellt erhielt er

Stickstoff . 0,327 pCt. entsprechend 2,10 pCt. Eiweisskörper
Stickstoff der nach Br. bestimmten
Eiweisskörper . 1,83 „ „ „

Bei einem Versuche mit Kuhmilch erhielt er aus dem Gesammtstickstoff berechnet 2,95% Eiweisskörper, während die directe Bestimmung nach Haidlen 3,28% ergab. Diese Differenzen sind so gering, dass sie den Satz rechtfertigen, dass in der Frauen- und Kuhmilch nicht mehr Stickstoff enthalten sei, als den richtig bestimmten Eiweisskörpern entspricht.

5) Ueber Heptylsäure aus Oenanthol und einige Derivate derselben, von Th. Mehlis.

Von den 17 theoretisch möglichen Säuren der Formel $C_7H_{14}O_2$ kennt man nur vier, nämlich die als Oenanthylsäure seit länger schon bekannte und durch Oxydation des Oenanthols gewonnene, zwei andere Heptylsäuren, von welchen die eine von Schorlemmer aus normalen Heptan gewonnen wurde, während die andere von Franchimont aus normalem Hexyljodid und Cyankalium synthetisch, dann aber auch durch Oxydation des primären Heptylalcohols des Heraclëumöles dargestellt wurde; diese werden gemeinhin

als identisch mit der Oenanthylsäure in den Lehrbüchern aufgeführt, sind aber zum Theil unvollkommen studirt. Dasselbe gilt von einer vierten Heptylsäure: der Isooenanthylsäure, welche durch Oxydation des aus Aethylamyl erhaltenen Gemenges von isomeren Alcoholen dargestellt wurde. Vergleicht man die vorliegenden Angaben über die Eigenschaften der drei erstgenannten Säuren, so ergeben sich immerhin einige Abweichungen, ja die Oenanthylsäure selbst, d. h. die aus Oenanthol dargestellte Säure wird in den Lehrbüchern mit sehr abweichenden Eigenschaften aufgeführt. Dies gilt namentlich für den Siedepunct. Unter diesen Umständen erschien es als keine überflüssige Aufgabe, die Heptylsäuren einem näheren Studium zu unterwerfen. Hr. Mehlis unternahm es auf meine Veranlassung die Heptylsäure aus Oenanthol einer abermaligen Untersuchung zu unterwerfen.

Darstellung des Oenanthols. Hr. Mehlis fand die von Erlenmeyer und Sigel beschriebene Methode zur Darstellung des Oenanthols am Vortheilhaftesten. Nach dieser Methode erhielt er 9 bis 10 pCt. des angewendeten Ricinusöles an reinem Oenanthol.

Darstellung der Oenanthylsäure. Oenanthol wurde mit der doppelten Gewichtsmenge eines Gemisches von 1 Vol. concentrirter Salpetersäure und 2 Vol. Wasser aus einer geräumigen Retorte der Destillation unterworfen. Als die Temperatur auf 95° gestiegen war, färbte sich die klare Oelschichte gelb, und es trat eine ziemlich heftige Reaction ein. Unter reichlicher Entwicklung rothbrauner Dämpfe destillirte in die Vorlage ein aus zwei Schichten bestehendes Liquidum. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, als sich die Oelschicht in der Vorlage noch zu vermehren schien. Die überdestillirten öligen Oxydationsproducte des Oenanthols wurden von der sauren wässrigen Schichte mittelst des Scheidetrichters getrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und mit viel Wasser nochmals destillirt. Die so erhaltene Säure über Chlorcalcium getrocknet, war nun eine ölige gelblich gefärbte Flüssigkeit von schwachem Fettsäuregeruch, zugleich aber etwas aromatisch riechend. Bei der Destillation begann sie bereits bei 145° zu sieden, aber das Thermometer stieg langsam, ohne Halt zu machen, bis über 220°, wobei sich der Retortenrückstand allmählig dunkel färbte, und endlich gegen das Ende der Destillation in eine schwarzbraune brenzliche Masse verwandelte. Aus diesen Erscheinungen, namentlich aber aus dem Feh-

len eines constanten Siedepunctes ging unzweideutig hervor, dass Hr. Mehlis ein der Oenanthylsäure Tilley's ähnliches unreines Product in den Händen hatte, welches durch tiefergreifende Oxydation des Oenanthols entstandene Fettsäuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalte enthalten mochte. In der That erhielt Hr. Mehlis bei der Elementaranalyse dieser Säure um 2 pCt. Kohlenstoff zu wenig. Da von einer fractionirten Destillation nichts zu erwarten war, so wurde die Säure mit Baryumhydroxyd geschüttelt, hierauf gekocht und in die siedende Lösung zur Fällung des überschüssigen Baryts Kohlensäure eingeleitet. Die vom Baryumcarbonat abfiltrirte Salzlösung wurde hierauf der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die zuerst, alsbald nach dem Erkalten sich ausscheidenden Krystalle: kleine perlmutterglänzende Krystallblättchen, wurden von der Mutterlauge, welche die Baryumsalze der Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte enthalten musste, getrennt, trocken gepresst, nochmals umkrystallisirt, sodann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die abgehobene Oelschicht über Chlorcalcium getrocknet und hierauf destillirt.

Eigenschaften der Oenanthylsäure: die so dargestellte Säure war eine klare, völlig farblose ölige Flüssigkeit von nicht unangenehmen schwach aromatischen Geruch und brennend scharfem Geschmack. Auf Platinblech erhitzt, verbrannte sie mit leuchtender Flamme; sie war unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alcohol und Aether, und destillirte sowohl mit Wasserdämpfen als auch für sich erhitzt, ohne Zersetzung über. Die Säure begann bei 217° zu sieden, doch stieg das Quecksilber allmählich bis auf 219°, bei welcher Temperatur Alles übergegangen war. Wiederholte Siedepunctsbestimmungen, bei welchen sich die Quecksilbersäule stets ganz in Dampf befand, gaben stets dasselbe Resultat. In einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis, dessen Temperatur — 12° betrug, wurde die Säure rasch trübe und erstarrte zu einem Aggregat von Blättchen und Schuppen. Bei — 5 bis — 6° wurde sie wieder flüssig. Ihr spec. Gew. fand Hr. Mehlis bei + 21° C. 0,91.

Die Elementaranalyse lieferte die der Formel $C_7H_{14}O_2$ entsprechenden Werthe:

im Mittel aus 2 Anal.	gefunden	berechnet
Kohlenstoff . .	64,34	64,61
Wasserstoff . .	11,08	10,77

Von Salzen der Heptylsäuren sind nur diejenigen der Heptylsäure aus normalem Hexyljodid von Franchimont näher studirt; von den Salzen der Oenanthylsäure dagegen ist wenig bekannt, und sind ihre Eigenschaften so unvollständig beschrieben, dass eine Vergleichung derselben mit den Salzen der Heptylsäure Franchimont's unthunlich wird. Hr. Mehlis stellte nachstehende oenanthylsaure Salze dar.

Oenanthylsaures Ammonium. $C_7H_{13}(NH_4)O_2$. Versetzt man Oenanthylsäure mit Ammoniakliquor, so verdickt sich das Gemenge unter gelindem Erwärmen zu einer Gallerte, die beim Trocknen das im Ueberschusse zugefügte Ammon entweichen lässt. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser, Alcohol und Aether. Unter dem Recipienten der Luftpumpe verdampft die alcoholische Lösung zu weissen, sich fettig anfühlenden Krusten, die schon in der Wärme der Hand schmelzen. Krystallinische Structur ist unter dem Mikroscope nicht zu beobachten. Erhitzt man das schwach nach Oenanthylsäure riechende Salz sehr vorsichtig in einer kleinen Retorte, so entweicht Wasser und Ammoniak, und bei fortgesetztem Erhitzen sublimirt Oenanthylamid (s. u.) in kleinen glänzenden Blättchen.

Oenanthylsaures Kalium. $C_7H_{13}KO_2$ erhielt Hr. Mehlis durch Sättigung einer alcoholischen Lösung der Säure mit einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat. Das Salz erstarrte beim Verdunsten der Lösung zu einer seideglänzenden weissen Masse, die sich zu einem fettig sich anfühlenden Pulver zerreiben liess. Deutliche krystallinische Structur liess sich an dem Salze nicht wahrnehmen. Beobachtet man aber eine alcoholische Lösung desselben während der freiwilligen Verdunstung auf dem Objectgläschen unter dem Mikroscope, so sieht man homogen geschichtete halbkugelförmige Massen entstehen, die den sphärokrystallinischen Character erkennen lassen. Die Kaliumbestimmung des Salzes ergab:

		berechnet
Kalium . .	23,145 °/₀ . . .	23,17

Oenanthylsaures Baryum $(C_{17}H_{13}O_2)_2Ba.$, erhielt Hr. Mehlis durch Schütteln der Säure mit Barytwasser im Ueberschuss und Einleiten von Kohlensäure. Die Flüssigkeit wurde aufgekocht, vom abgeschiedenen Baryumcarbonat abfiltrirt, und erkalten gelassen. Nach dem Erkalten fiel der grösste Theil des

Baryumoenanthylates in weissen, atlasglänzenden, irisirenden Blättchen aus. Das Salz war wasserfrei und erlitt beim Erhitzen auf 120° keine Gewichtsabnahme. Bei höherer Temperatur verloren die Krystalle ihren Glanz, schmolzen hierauf bei 238 bis 239°, und es fand Zersetzung in noch höherer Temperatur statt. Von kaltem Wasser wird das Salz nur schwer nach längerem Umschütteln benetzt, in kochendem Wasser löst es sich ziemlich reichlich, ebenso in kochendem 85procentigem Weingeist. Eine nach der Methode von V. Meyer vorgenommene Löslichkeitsbestimmung des Salzes ergab im Mittel mehrerer Versuche, dass bei + 22° 64 Th. kaltes Wasser 1 Thl. Salz lösen. Die Analyse desselben ergab:

	gefunden	berechnet
Baryum . .	34,45 . - . .	34,68

Oenanthylsaures Blei $(C_7H_{13}O_2)_2Pb$ wurde durch Vermischen einer alcoholischen Lösung von oenanthylsaurem Ammon mit Bleiacetatlösung erhalten. Es bildete sich ein beim Schütteln sich zusammenballender Niederschlag, der sich nach dem Abfiltriren und Trocknen zu einem glänzenden gelben Pulver zerreiben liess. Dasselbe ist in kaltem Wasser und Alcohol unlöslich. Mit sehr viel Wasser gekocht, löste sich das Salz dagegen vollständig auf und schied sich beim Erkalten in weissen seideglänzenden Blättchen aus. Das Salz war wasserfrei und schmolz bei 78°.

Zwei Bleibestimmungen ergaben im Mittel:

	gefunden	berechnet
Blei . . .	44,24%	44,52

Oenanthylsaures Kupfer $(C_7H_{13}O_2)_2Cu$. Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine alcoholische Lösung von oenanthylsaurem Ammon so lange mit einer verdünnten Kupfersulfatlösung versetzt, als noch Fällung eintrat. Der amorphe rasch erstarrende Niederschlag wurde abfiltrirt, mit warmen Wasser ausgewaschen und getrocknet. So dargestellt, war es ein leicht zerreibliches, abfärbendes, blaugrünes Pulver, weder in kaltem noch in warmem Wasser löslich, in letzterem aber zu einer dicken breiartigen Masse schmelzend. Es löste sich dagegen leicht in kochendem Alcohol und schied sich aus dieser Lösung in blaugrünen Prismen aus. Das Salz verlor bis 130° erhitzt, nicht an

Gewicht. Die Kupferbestimmung ergab im Mittel aus zwei Versuchen:

	gefunden		berechnet
Kupfer . :	19,52%	. . . .	19,71

Oenanthylsaures Silber $C_7H_{13}AgO_2$. Dasselbe schied sich beim Vermischen der Lösungen von oenanthylsaurem Ammon und Silbernitrat sofort aus, und zwar als schwerer, weisser voluminöser Niederschlag, der sich am Lichte allmählig bräunte. In kaltem Wasser und Alcohol löste sich das Salz nicht, wohl aber etwas in kochendem Wasser. Aus dieser Lösung setzten sich beim Erkalten Krusten ab, die aber unter dem Mikroscope Krystalle nicht erkennen liessen. Eine Silberbestimmung ergab:

	gefunden		berechnet
Silber . .	45,51%	. . . .	45,56%

Oenanthylsaures Aethyl $C_7H_{13}(C_2H_5)O_2$. Hr. Mehlis erhielt diesen Ester, indem er getrocknetes oenanthylsaures Silber mit einem geringen Ueberschuss von Jodäthyl am Rückflusskühler erhitzte. Die Ausscheidung des Jodsilbers begann schon bei gewöhnlicher Temperatur und ging bei schwachem Erwärmen des Gemisches rasch von statten. Nach vollendeter Umsetzung wurde destillirt. Zunächst ging Jodäthyl und Wasser über, wobei das Thermometer rasch bis über 180° stieg. Es wurde nun die Vorlage gewechselt, der nun übergezogene Antheil mit Wasser gewaschen, rectificirt und über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Klare, farblose Flüssigkeit, das Licht stark brechend, leichter als Wasser und darin unlöslich, löslich in Alcohol und Aether. Siedet zwischen 186 bis 188° und destillirt ohne Zersetzung. Bleibt in einer Kältemischung von — 14° noch flüssig. Geruch angenehm obstartig, Geschmack brennend. Das spec. Gewicht beträgt bei + 21° 0,871. Die Analyse des Esters ergab der Formel desselben entsprechende Werthe: Kohlenstoff 68,06%, Wasserstoff 11,73%; berechn. C. 68,35, H 11,39.

Oenanthonitril und Oenanthoamid.

Von diesen beiden Derivaten der Oenanthylsäure war bisher nur das letztere, und zwar durch eine Untersuchung von Chiozza und Malerba[1]) bekannt, welche es aus Oenanthylsäureanhydrid erhalten

1) Journ. f. pr. Chem. LXIV. 32.

hatten. Eine in neuerer Zeit von Letts [1]) angegebene Methode der Gewinnung der Amide und Nitrile der fetten Säuren: Einwirkung von Kaliumsulfocyanat auf die betreffenden Säuren in der Siedhitze, nach den Versuchen von Letts der Verallgemeinerung fähig, liess erwarten, dass sich dieselbe auch bei der Oenanthylsäure bewähren würde. In der That gelang es Hrn. Mehlis auf diese Weise, Oenanthonitril und Oenanthamid darzustellen, doch stund die Ausbeute an diesen beiden Derivaten in keinem Verhältnisse zur Menge der angewendeten Säure, indem letztere durch das längere Kochen, durch eintretende Schwärzung erkennbar, dabei zum Theile eine tiefere Zersetzung erlitt. Dieser Uebelstand wird durch den raschen Verlauf der Reaction einigermassen ausgeglichen.

Brachte Hr. Mehlis Oenanthylsäure mit einer aequivalenten Menge von Kaliumsulfocyanat zusammen und erwärmte das Gemisch in einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte, so trat alsbald lebhafte Reaction ein. Das Salz schmolz unter der Säure und von seiner Oberfläche entwickelten sich reichlich Gasblasen, die aus Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und wohl auch Kohlenoxysulfid bestanden. Nach zwei Stunden war die Einwirkung zu Ende. Das Kühlrohr wurde nun nach abwärts gerichtet und der Retorteninhalt vorsichtig destillirt. Zwischen 170 bis 220° ging eine schwach grünlich gelb gefärbte Flüssigkeit von durchdringend stechendem Geruch über. Bei weiterem Verlaufe der Destillation wurde die Vorlage gewechselt. Die von 230 bis 240⁰ übergehenden Antheile: dicke, ölige Tropfen erstarrten in der Vorlage zu einer weissen Masse, zugleich zeigten sich im Kühlrohre glänzende weisse Blättchen, die sich, nachdem die Temperatur über 270⁰ gestiegen war, nicht mehr zu vermehren schienen. Die flüssigen Destillationsproducte, die sauer reagirten, wurden mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, worauf sich eine ölige auf der Salzlösung schwimmende Flüssigkeit abschied, die abgehoben, mit Wasser geschüttelt und destillirt wurde. Der so erhaltene Körper war stickstoffhaltig und erwies sich als

Oenanthonitril $C_7H_{13}N$. Klare farblose Flüssigkeit von neutraler Reaction, leichter als Wasser und mit demselben nicht mischbar, löslich in Alcohol und Aether. Der Körper begann

---

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. V. 669.

bei 175⁰ zu destilliren (Quecksilbersäule ganz in Dampf), doch gelang es nicht, diesen Siedepunct constant zu erhalten, indem die Temperatur im Laufe der Destillation bis 178⁰ stieg. Das spec. Gew. wurde bei + 22⁰ = 0,895 gefunden. Der Geruch ist in der Wärme deutlicher und unangenehm, in der Kälte dagegen schwach aromatisch und mit dem gewisser Geraniumarten zu vergleichen. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge zersetzt sich das Nitril in oenanthylsaures Kalium und entweichendes Ammoniak. An der Luft ist es wenig beständig; es reagirt nach kurzer Zeit sauer, und zeigt dann bei der Destillation einen höheren Siedepunct. Die leichte Zersetzbarkeit und der nicht ganz constante Siedepunct lassen es als möglich erscheinen, dass sich bei der Reaction neben dem eigentlichen Nitril eine kleine Menge Isonitril gebildet hatte. Die Analyse lieferte Werthe, welche den berechneten entsprachen:

		berechnet
Kohlenstoff .	75,32%	75,67
Wasserstoff .	11,95 »	11,72
Stickstoff . .	12,75 »	12,61

Oenanthamid $C_7H_{15}NO$. Wie bereits oben erwähnt, erstarrte das zwischen 230 bis 250⁰ übergehende Destillat in der Vorlage zu einen weissen Krystallbrei. Derselbe wurde auf ein Filter geworfen, tüchtig ausgepresst und durch wiederholte Destillation gereinigt. Es erwies sich als Oenanthamid. Wie angegeben gereinigt, stellte es weisse Krystalle dar, die leicht löslich in Wasser, Alcohol und Aether sind, und aus wässriger Lösung sich in irisirenden Blättchen ausscheiden. Aus alcoholischer Lösung scheidet sich das Amid in spiessigen Nadeln aus, die unter dem Mikroscope studirt, aus rhombischen Säulen bestehen, mit zwei schiefen Endflächen, die auf die Säule so aufgesetzt sind, dass sie mit der vorderen Säulenkante einen stumpfen, mit der ihr parallelen hintern einen spitzen Winkel bilden. Die Krystalle gehören dem zwei- und eingliederigen Systeme an. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirte das Amid sehr leicht und vollständig. Sein Schmelzpunct lag bei 94 bis 95⁰. Bei der Destillation sublimirte der grösste Theil zwischen 200 bis 230⁰, während nur wenige sofort erstarrende ölige Tropfen zwischen 250 bis 255⁰ überdestillirten. Durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt sich das Oenanthamid in Oenanthylsäure und Ammoniak. Noch rascher erfolgt diese Umsetzung beim Kochen mit Alkalien. Die Ele-

mentaranalyse ergab nachstehende, der Formel des Oenanthamides entsprechende Werthe:

		berechnet
Kohlenstoff .	64,82% . . .	65,11
Wasserstoff .	11,82 » . . .	11,62
Stickstoff . .	10,80 » . . .	10,85

Oenanthylamid aus Oenanthylsäureanhydrid. Um dieses von Chiozza und Malerba erhaltene Amid mit dem nach dem Verfahren von Letts von Hrn. Mehlis erhaltenen vergleichen zu können, stellte derselbe zuerst das Oenanthylsäureanhydrid aus reiner Oenanthylsäure dar. Zu diesem Zwecke wurde Phosphorpentachlorid auf Oenanthylsäure einwirken gelassen. Das Gemisch erhitzte sich in Folge der Reaction so stark, dass Wärmezufuhr unnöthig war. Nach beendigter Einwirkung wurde der vollkommen flüssige Retorteninhalt der Destillation unterworfen. Der von 100 bis 140° übergehende Antheil, der aus Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorid bestand, wurde für sich aufgefangen und dann die Vorlage gewechselt. Was über 140° überging, bestand zum grössten Theile aus Oenanthylchlorid und stellte ein dünnflüssiges rauchendes Liquidum von stechendem reizendem Geruche dar. Dasselbe wurde, ohne es weiter zu reinigen, mit der dreifachen Menge oenanthylsauren Kaliums destillirt, das Destillat endlich noch mehrmals über oenanthylsaurem Kalium rectificirt. Das auf diese Weise dargestellte

Oenanthylsäureanhydrid $\begin{matrix} C_7H_{13}O \\ C_7H_{13}O \end{matrix}\!\!>\!O$ war ein wasserhelles dickflüssiges Liquidum von neutraler Reaction, bei 268 bis 271° siedend, von 0,922 spec. Gew. bei + 21°, welches sich ohne Zersetzung destilliren liess. Beim Vermischen mit starkem Ammoniakliquor erstarrte es sofort zu einem Aggregat von feinen weissen Nadeln des Amides. Die Krystallmasse wurde nach dem Abtropfen der Mutterlauge zwischen Fliesspapier gepresst, im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet und sublimirt. Der Elementaranalyse unterworfen, lieferten sie der Formel des Oenanthamides entsprechende Zahlen.

Kohlenstoff .	64,92	65,11
Wasserstoff .	11,83	11,72
Stickstoff . .	10,98	10,85

Die Eigenschaften dieses Oenanthylamides stimmten völlig mit denen des von Chiozza und Malerba aus dem Anhydrid

erhaltenen, sowie mit denen des von Hrn. Mehlis nach der Lett'schen Methode dargestellten Amides überein. Der Schmelzpunct lag zwischen 94 und 95°. Vorsichtig erwärmt, sublimirte der Körper: beim raschen Erhitzen destillirte die geschmolzene Masse zwischen 250 bei 258° in öligen krystallinisch erstarrenden Tropfen.

Nach den Ergebnissen dieser Untersuchung lässt sich kaum mehr daran zweifeln, dass die von Schorlemmer und die von Hrn. Mehlis aus Ricinusöl dargestellte Oenanthylsäure, sowie die von ersterem aus normalem Heptan gewonnene Heptylsäure identisch sind. Die geringe beobachtete Siedepunctdifferenz (Oenanthylsäure und Heptylsäure Schorlemmer's 219–221°, Oenanthylsäure von Mehlis 217—219°) kann um so weniger als Gegenbeweis angesehen werden, da die Aethylester der drei genannten Säuren vollkommen übereinstimmende Siedepuncte ergaben, die Baryumsalze genau dieselbe Krystallform und dasselbe Löslichkeitsverhältniss im Wasser zeigten, endlich auch in den Kupfersalzen keine nennenswerthen Verschiedenheiten sich geltend machen. Was die Heptylsäure Franchimont's anbetrifft, so fand derselbe ihren Siedepunct bei 223 — 224°, und krystallisirte das Silbersalz aus seiner wässrigen Lösung in mikroscopischen derben Prismen, während Hr. Mehlis das Salz amorph erhielt. Im Uebrigen aber zeigt sich ebenfalls vollkommene Uebereinstimmung. Meines Erachtens genügen aber diese beiden Verschiedenheiten nicht, um den Schluss zu rechtfertigen, dass die Heptylsäure Franchimont's den andern genannten Heptylsäuren nur isomer sei. Viel wahrscheinlicher ist es, dass alle diese Säuren, die Isooenanthylsäure selbstverständlich ausgenommen, identisch sind.

6) Ueber einige Derivate des rheinischen Buchenholztheerkreosots von W. Bräuninger.

Bei einer Untersuchung dieses Kreosots fand Hr. Marasse[1]) dass dasselbe neben Guajacol und Kreosol auch Phenol und seine höheren Homologen (Kresol Phlorol etc.) enthalte, eine Thatsache, die den Beobachtern vor ihm unbekannt geblieben war. Phenol stellte er aus den unter 199° übergehenden Parthien des Kreosots krystallisirt dar, während er Kresol zum Theil nur auf

1) Ann. Ch. u. Ph. CXII. 59.

indirectem Wege nachwies, zum Theil auch wirklich als solches isolirte. Das nicht gewöhnliche Interesse, welches diese Angaben in Anspruch nehmen, veranlasste mich, bald nach der Veröffentlichung der Marasse'schen Untersuchung, von meiner früheren Untersuchung aus derselben Quelle stammendes rheinisches Buchenholztheerkreosot nach den Angaben von Marasse auf Phenol zu prüfen, erhielt aber nach 15maliger Rectification des unter 199° übergehenden Antheils von 1 Kilo Kreosot nur wenige Tropfen eines Liquidum, welches mit verdünnter Eisenchloridlösung eine fast momentan wieder verschwindende schmutzig violette Färbung annahm, und nicht zur Krystallisation zu bringen war. Ich veranlasste Hrn. Bräuninger die Untersuchung des Kreosot's wieder aufzunehmen und bei dieser Gelegenheit das von mir entdeckte Tetrachlorguajacon, ein Product der Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf Kreosot, welches auch Hr. Marasse erhalten hatte, und welches man nach den heutigen Theorien als Tetrachlortoluchinon $C_6Cl_3\begin{cases}CH_2Cl\\O_7\\O\end{cases}$ ansprechen muss, näher zu studiren, um durch Darstellung der für die gechlorten Chinone wesentlichen Derivate seine Chinonnatur sicherer festzustellen, als es bis dahin geschehen war. Das von Hrn. Bräuninger aus derselben Quelle wie mein früheres und jenes von Marasse bezogene Kreosot (Dietze & Co. in Mainz) zeigte in seinen äusseren Characteren die grösste Uebereinstimmung mit dem von mir früher untersuchten, und verhielt sich auch bei der Destillation ganz ebenso. Von 2 Kilo waren bis 199°, wo der Siedepunct einige Zeit lang constant blieb, im Ganzen nicht mehr wie 40 Grm. eines mit Wasser vermischten öligen Liquidums übergegangen, und war der zwischen 180—199° übergehende Antheil so gering, dass nach dem Entwässern desselben nicht mehr wie drei Rectificationen vorgenommen werden konnten. Das so erhaltene Product gab die Phenolreactionen nicht und war auch nicht zur Krystallisation zu bringen. Nicht glücklicher war Hr. Bräuninger mit dem nach Marasse's Angaben versuchten Nachweise des Kresols. Bei der Reduction durch Zinkstaub erhielt Hr. Marasse aus seinem Kreosot Toluol und Anisol, von welchen er ersteres aus dem im Kreosot enthaltenen Kresol ableiten zu müssen glaubt:

$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases} - O = C_6H_5CH_3$. Hr. Bräuninger erhielt durch

dieselbe Reaction Anisol, aber (aus 60 Grm. Kreosot) nur wenige Tropfen einer bei 111—112° destillirenden Flüssigkeit, die noch einen sehr unreinen Geruch besass und zu wenig betrug, um sie weiter zu reinigen. Ebenso wenig gelang es Hrn. Bräuninger Kresol durch Schmelzen des Kreosots mit Aetzkali zu erhalten, oder dasselbe aus den Mutterlaugen von den Kaliumverbindungen des Guajacols und Kresols darzustellen. In beiden Fällen erhielt er bei dem Siedepuncte des Kreosots 199—203° übergehende sehr unrein riechende ölige Liquida, welche sich gegen einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn, sowie gegen verdünnte Eisenchloridlösung vollkommen negativ verhielten, und auch bei der Elementaranalyse mit jenen des Kresols durchaus nicht stimmende Werthe gaben. Wenn daher in dem von Hrn. Bräuninger untersuchten Kreosote Phenol und seine Homologen vorhanden waren, so konnten es höchstens nur sehr geringe Mengen sein.

Tetrachlortoluchinon $C_7H_2Cl_4O_2$. Hr. Marasse, der diesem Körper ebenfalls begegnete, wies nach, dass derselbe nicht, wie ich voraussetzte aus dem Guajacol entstehen kann, da dieses, wie er durch Versuche fand, keine Spur desselben liefere. Er ist der Meinung, dass es aus dem im Kreosot praeformirten Kresol entstehe und daher als ein gechlortes Toluchinon aufzufassen sei. Allein Gräbe und Bergmann[1]), sowie später Southworth[2]) vermochten aus verschiedenen Toluolderivaten keine höher wie dreifach gechlorten Toluchinone darzustellen. Zudem erscheint es, wenn man Tetrachlorguajacon als Tetrachlortoluchinon auffasst, nöthig anzunehmen, dass bei seiner Bildung Chlor auch substituirend auf die Seitenkette wirke, und dem Körper demgemäss die Constitutionsformel

$$C_6Cl_3\begin{cases}CH_2Cl\\O\\O\end{cases}>$$

zukomme. Würde man annehmen, dass bei seiner Bildung der Benzolkern gesprengt und eine doppelte Bindung in die einfache übergegangen sei, so müsste er zwei Atome Wasserstoff mehr enthalten und seine Formel

1) Ann. Ch. u. Ph. CLII. 248.
2) Ebenda. CLXVIII. 267.

$$C_6HCl_4\begin{cases}CH_3\\O\\O\end{cases}>$$

sein, für welche aber die übereinstimmend von mir, Marasse und Bräuninger gefundenen Werthe durchaus nicht passen. Unter diesen Umständen schien es wünschenswerth, zu ermitteln, ob sich aus dem Tetrachlorguajacon die für die gechlorten Chinone characteristischen von Städeler [1]) und später ausführlicher von Gräbe [2]) studirten Derivate erhalten lassen. War dies der Fall, so konnte über die Chinonnatur des Tetrachlorguajacons nicht länger gezweifelt werden. Nachstehende Beobachtungen des Hrn. Bräuninger, so wenig zahlreich sie sind, Mangel an Material hinderte ihn, ihnen eine weitere Ausdehnung zu geben, liefern gleichwohl den Beweis, dass Tetrachlorguajacon wirklich nicht anders denn als Tetrachlortoluchinon aufzufassen ist.

Hr. Bräuninger erhielt das Tetrachlorguajacon nach der von uns angegebenen Darstellungsmethode mit allen von uns beschriebenen Eigenschaften und bestätigte die von mir und von Hrn. Marasse erhaltenen analytischen Werthe; sie führten zur Formel $C_7H_2Cl_4O_2$.

Tetrachlortoluhydrochinon $C_7H_4Cl_4O_2$. Zur Darstellung dieses Derivates wurde Tetrachlortoluchinon in Wasser vertheilt und unter Erwärmen Schwefeldioxydgas eingeleitet. Allmählich verwandelte sich die gelbe Farbe der Krystalle in eine schmutzigweisse, und nach 10—12 Stunden waren fast sämmtliche gelbe Blättchen in ein grauweisses Krystallpulver umgesetzt. Dasselbe würde durch Waschen mit kaltem Wasser, Auspressen und Umkrystallisiren aus kaltem Alcohol weiter gereinigt, wobei die anschiessenden Krystalle einen röthlichen Schimmer zeigten. Erst durch wiederholte Sublimation gelang es, die Verbindung, freilich mit grossem Verluste, ganz rein zu erhalten. So gereinigt stellte sie glänzend weisse, spröde lange Nadeln dar, leicht löslich in Alcohol, etwas weniger leicht in Aether, schwer löslich in Wasser. Die Analyse führte zur Formel des Tetrachlortoluhydrochinons:

$$C_6Cl_3\begin{cases}CH_2Cl\\OH\\OH.\end{cases}$$

1) Ann. Ch. u. Ph. LXIX. 300.

2) Ebenda: CXLVI. 1.

Einen weiteren Beweis für die Natur des Körpers lieferten nachstehende Beobachtungen des Hrn. Bräuninger:

Bichlorbioxytoluchinon-Kalium $C_7H_2Cl_2(OK)_2O_2$. Tetrachlortoluchinon mit verdünnter Kalilauge behandelt, ergab fast momentane Braunfärbung der gelben Krystalle. Erwärmte man, so löste sich Alles zu einer braunrothen Lösung, aus welcher sich beim Erkalten kleine rothe Krystalle abschieden. Diese Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und zwischen Fliesspapier, dann über Schwefelsäure getrocknet. Auf Platinblech erhitzt, verpufften sie ziemlich heftig, hinterliessen einen Rückstand von Kaliumcarbonat und zeigten überhaupt in ihrem ganzen Verhalten die grösste Analogie mit dem homologen chloranilsaurem Kalium. Eine Kaliumbestimmung gab 24,65%, während die Berechnung 25,09% verlangt. Dem Körper kömmt daher die rationelle Formel

$$C_6Cl(OK)_2\left\{\begin{array}{l}CH_2Cl\\ O\\ O\end{array}\right. >$$

zu.

Bichlorbioxytoluchinon $C_7H_4Cl_2O_4$. Behandelt man die Lösung der Kaliumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich ein ziegelrothes Krystallpulver ab. Dasselbe wurde abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Auf Platinblech erhitzt, verbrannte es ohne Verpuffung ohne allen Rückstand. Die Elementaranalyse lieferte der Formel

$$C_6Cl(OH)_2\left\{\begin{array}{l}CH_2Cl\\ O\\ O\end{array}\right. >$$

entsprechende Zahlen.

Schliesslich stellte Hr. Bräuninger noch einen Versuch an, der wenigstens annähernd darüber Aufschluss geben konnte, in welcher Menge in dem von ihm untersuchten Kreosot Kresol enthalten war. Entsteht nämlich, wie Marasse annimmt, Tetrachlortoluchinon aus dem Kresol, so konnte man aus der Menge des aus einem bestimmten Gewichte Kreosot gebildeten Tetrachlortoluchinons auf die Menge des darin enthalten gewesenen Kresols schliessen. Hr. Bräuninger erhielt von 50 Grm. Kreosot, 1,643 Grm. Tetrachlortoluchinon, welche Menge 1,36% Kresol entsprechen würde. Obgleich diese Methode auf analytische Genauigkeit keinen Anspruch erheben kann, so kann man aus dem erlangten Resultate doch schliessen, was ja auch durch

die übrigen Versuche Bräuninger's bestätigt wird, dass in den von ihm untersuchten Kreosot nur sehr wenig Kresol enthalten sein konnte. Nicht anders aber verhielt sich das von mir untersuchte Kreosot. Ich erhielt nämlich von 1 Kilo Kreosot nicht mehr wie 40 Grm. eines Gemenges von Tetrachlortoluchinon und Tetrachloroxylochinon (Tetrachlorkreoson) in welchem Gemenge sich das Gewicht des ersteren zu dem des letzteren wie 8 : 1 verhielt.

Hr. Marasse erklärt sich die Thatsache, dass das rheinische bei 199 bis 203° siedende Buchenholztheerkreosot bei der Analyse mir und ihm Zahlen gab, welche erheblich von jenen abweichen, die sich für die Zusammensetzung des Guajacols und Kreosols berechnen, dadurch, dass er annimmt, auch das von mir untersuchte Kreosot sei ein Gemenge von Guajacol und Kreosol mit anderen kohlenstoffreicheren und sauerstoffärmeren Körpern gewesen. Gegen diesen Satz in seiner allgemeinen Fassung lässt sich nichts einwenden, wenn er aber dann darauf hinweist, dass sich dieselben Zahlen, wie sie ich, und er selbst auch fanden, für ein Gemenge von gleichen Theilen Guajacol und Kresol berechnen, so spricht die Ausbeute, welche ich an gechlorten Chinosen erhielt, die ja nach der Annahme des Hrn. Marasse aus dem Kresol und Xylophenol entstehen würden, was mein Kreosot anbetrifft, entschieden gegen eine solche Mischung, denn wenn man auch zugeben muss, dass bei der Darstellung der gechlorten Chinone Verluste stattfinden mögen, so ist es doch nicht wohl denkbar, dass sie so bedeutend sein sollten, dass die Ausbeute nicht einmal den achten Theil der berechneten betrüge.

Bemerkungen über die Polarisation des Regenbogens.

Von

E. Lommel.

(Vorgetragen am 19. Februar 1877.)

In einer interessanten Mittheilung über das galvanische Verhalten des Goldes (Pogg. Ann. Bd. CLIX. S. 493) hat Herr Schiel auch die Polarisation des Regenbogens zur Sprache gebracht, in der Meinung, wie es scheint, dass es sich um eine neue Entdeckung handle. Diese Erscheinung ist aber schon längst bekannt; die erste Mittheilung darüber machte Biot der Pariser Akademie am 11. März 1811, und Brewster beobachtete sie im Jahre 1813. Unabhängig von beiden entdeckte Göthe [1]) die Polarisation des Regenbogens gelegentlich seiner Studien über die entoptischen Farben. Die Anschauung, welche er sich über die Natur des polarisirten Lichtes gebildet hatte, führte ihn zu der Vermuthung, dass in dem dunkeln Zwischenraum zwischen den beiden Bogen »ein in gewissem Sinne obliquirtes Licht bewirkt werde;« er war jedoch, als er den entoptischen Apparat gegen diese Stelle richtete, »nicht so glücklich, zu einem entschiedenen Resultate zu gelangen.« Er fährt alsdann fort: »So viel konnten wir bemerken, dass, wenn der Regenbogen selbst durch unsern entoptischen Cubus durchfiel, das weisse Kreuz erschien, und er sich also als directer Widerschein erwies.« Diese Beobachtung muss vor dem 20. Juli 1820 gemacht sein, von welchem Tage die dem betr. Abschnitt der Farbenlehre vorausge-

1) Zur Farbenlehre; Entoptische Farben, XXXI.

schickte »Ansprache« datirt ist. Arago [2]) erblickt in der Polarisation des Regenbogens einen Beweis von der Richtigkeit der Descartes'schen Theorie; denn vermöge dieser werde das Licht in den Regentropfen unter Winkeln reflectirt, die von denen, unter welchen Wasser dasselbe vollständig polarisirt, wenig abweichen. Auf Grundlage der Fresnel'schen Reflexionstheorie ist es leicht, das Polarisationsverhältniss der »wirksamen« Strahlen zu berechnen. In Billet's Traité d'Optique physique (Tome I. §. 260) ist diese Rechnung durchgeführt. Bezeichnet man nämlich

$$\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} \text{ mit } \alpha, \qquad \frac{tg^2(i-r)}{tg^2(i+r)} \text{ mit } \beta,$$

so sind im ersten Regenbogen

$$A = \tfrac{1}{2}(1-\alpha)^2\alpha \text{ und } B = \tfrac{1}{2}(1-\beta)^2\beta$$

die Ausdrücke für die Intensitäten des senkrecht und des parallel zur Einfallsebene schwingenden Lichts, für den zweiten Regenbogen dagegen hat man

$$A' = \tfrac{1}{2}(1-\alpha)^2\alpha^2 \text{ und } B' = \tfrac{1}{2}(1-\beta)^2\beta^2;$$

die Quotienten

$$\frac{A-B}{A+B} \quad \text{und} \quad \frac{A'-B'}{A'+B'}$$

geben alsdann, wenn man statt i und r die bekannten Werthe in sie einführt, das Verhältniss des polarisirten Antheils zur gesammten Lichtmenge an. Für den ersten Regenbogen findet man 0,924, also fast vollständige Polarisation, für den zweiten 0,808, wenn $n = \frac{4}{3}$ angenommen wird.

Nach dieser Erinnerung an Längstbekanntes, welche mir nicht überflüssig zu sein scheint, erlaube ich mir noch auf einige Beziehungen hinzuweisen, welche ich noch nirgends erwähnt gefunden habe. Für den ersten Regenbogen gilt nämlich der bemerkenswerthe Satz:

Die Descartes'sche Incidenz ist diejenige, bei welcher für jede Substanz und jede Farbe, nach Fresnel's Reflexionstheorie, $\frac{1}{9}$ des zur Einfallsebene senkrecht schwingenden Lichtes reflectirt wird.

Denn die Gleichung

1) Ann. de chim. et de phys. T. XXXIX. p. 430. — Pogg. Ann. Bd. XV. S. 537.

$$\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)} = \frac{1}{3}$$

ist mit Rücksicht auf das Brechungsgesetz $\sin i = n \sin r$ identisch mit der Gleichung

$$2\cos i = n \cos r,$$

welche für den ersten Regenbogen die Richtung der wirksamen Strahlen bestimmt.

Für das in der Einfallsebene schwingende Licht dagegen hat man

$$\frac{\operatorname{tg}(i-r)}{\operatorname{tg}(i+r)} = \frac{n^2-2}{n^2+2};$$

für eine Substanz, deren Brechungsverhältniss $n = \sqrt{2}$ wäre, würde dieser Ausdruck verschwinden, und demnach die Polarisation des ersten Regenbogens eine vollständige sein.

Für die Bogen höherer (mter) Ordnung gelten in ähnlicher Weise die Gleichungen

$$\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)} = \frac{m}{m+2} \text{ und } \frac{\operatorname{tg}(i-r)}{\operatorname{tg}(i+r)} = \frac{n^2-m-1}{n^2+m+1};$$

für jeden derselben lässt sich daher ein dem obigen analoger Satz aussprechen. —

Bei sämmtlichen Bogen besitzen die wirksamen Strahlen das Maximum der Polarisation; in den andern Ablenkungsrichtungen kommen nämlich immer zwei Strahlen zusammen, deren Polarisation zusammengenommen geringer ist als diejenige des wirksamen Strahls.

Bei einem Prisma entspricht dem Minimum der Ablenkung auch das Minimum der Polarisation. Das Licht der Halos, welche durch Brechung in Eisprismen entstanden sind, zeigt sich daher nur schwach polarisirt; nach Billet's Rechnung (a. a. O.) beträgt das Verhältniss des polarisirten Lichtes zur Gesammtlichtmenge bei dem Halo von 22^0 nur 0,0365, bei demjenigen von 46^0 aber 0,162. Während beim Regenbogen die Polarisationsebene radial gerichtet ist, hat sie bei den Halos die tangentiale Lage, was durch Beobachtungen von Brewster [1]) und Bravais [2]) bestätigt worden ist.

---

1) Sillim. J. (2) X. 499.
2) Inst. Nr. 852. p. 140.

Ueber den Eierstock der Knochenfische.

Von

Dr. J. Brock.

(Vorgetragen am 19. Februar 1877.)

Im Bau des Eierstocks scheint ein durchgreifender Unterschied zwischen Hart- und Weichflossern zu bestehen. Alle bis jetzt von mir untersuchten Hartflosser zeigen nämlich einen centralen Ovarialkanal mit radiär angeordneten Ovariallamellen, während bei den Weichflossern der Ovarialkanal dorsalwärts verläuft. Das Keimepithel ist bei den meisten Fischen ein nur mit Silber darstellbares Plattenepithel, das im Profil nicht sichtbar ist, dagegen bei Serranus sp. hermaphrod. ein niedrig-cylindrisches, bei Perca fluviatilis ein kubisches Epithel. Bei Esox setzt sich das Keimepithel nicht scharf vom Flimmerepithel des Ovarialkanals ab, sondern der Uebergang ist ein mehr allmählicher. Die Eibildung habe ich bis jetzt nur an einer frisch abgelaichten Perca ♀ beobachten können, wo ich fand, dass die Einstülpung der primären Eifollikel vom Keimepithel in derselben Weise vor sich geht wie in anderen Wirbelthierklassen, doch verläuft der ganze Process viel schneller und ist viel weniger scharf ausgeprägt. Eben erst entstandene Eifollikel dicht unter der Oberfläche liegend fand ich auch bei Cyprinoiden, doch lässt sich hier wegen der Unmöglichkeit, das Keimepithel im Profil sichtbar zu machen, der entscheidende Nachweis des Zusammenhanges mit dem Keimepithel nicht führen. Gleichfalls gelang es mir nicht, mit Sicherheit zu constatiren, ob aus einem primären Follikel nur e i n Ei mit seinem Follikelepithel oder mehrere Eier hervorgehen, doch ist soviel sicher, dass die Eier zu jeder Zeit und selbst in den jüngsten Stadien ein Follikelepithel besitzen. Dasselbe besteht bei den jüngsten Eiern aus sehr grossen, ganz platten, nur durch Silber darstellbaren Zellen, von denen höchstens 6—8 auf die Follikelscheide eines jungen Eies gehen. Dieses Epithel — H i s' Endothelscheide — wird beim fortschreitenden Wachsthum des Eies

immer zahlreicher und kleiner und nimmt dabei, was es im tangentialen Durchmesser verliert, im radialen zu, so dass es bald im Profil sichtbar wird. Jedenfalls besteht ein ununterbrochener Zusammenhang zwischen dem Plattenepithel der jüngeren und dem Cylinderepithel der älteren Eier, so dass ich mich entschieden gegen die Behauptung von His aussprechen muss, nach der die jüngsten Eier kein Follikelepithel besitzen sollen.

Ich halte es ferner für höchst wahrscheinlich, dass die Follikelepithelien durch Ausläufer mit dem Dotter zusammenhängen und vielleicht die Hauptquelle seiner Ernährung sind. In gewissen Stadien des Eies — meist bei mittelgrossen fand ich bei Perca und bei manchen Cyprinoiden Gegenbaur's helle Randschicht (His' Zonoidschicht) aus zwei Schichten zusammengesetzt, von denen die innere homogen, die äussere, der Membrana vitellina anliegende dagegen fein gestreift war.

Das Wachsthum der Dotterkugeln habe ich übereinstimmend mit Gegenbaur gefunden: sie gehen aus punktförmigen, soliden Niederschlägen hervor, welche sich aus dem homogenen Dotter abscheiden und können daher nicht als wahre Zellen betrachtet werden.

Die Kartoffelpflanze, rücksichtlich der wichtigsten Baustoffe in den verschiedenen Perioden ihrer Vegetation untersucht.

Von

Dr. Chr. Kellermann.

Vorläufige Mittheilung.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 19. Februar 1877.)

Im Sommer 1875 wurden an der Versuchsstation zu Münster in Westfalen Trockensubstanzbestimmungen von Kartoffeln und Mais während der ganzen Vegetations-Periode in wöchentlichen Abschnitten vorgenommen.

Veranlasst durch den Dirigenten der Station, Herrn Dr. J. König, unternahm ich es, das gelegentlich der Trockensubstanzbestimmungen bei der Kartoffelpflanze gesammelte und in guten Mittelproben aufbewahrte Material der chemischen Untersuchung zu unterwerfen, und zwar bestimmte ich in 9 der wöchentlichen Probenahmen — 19 sind es im Ganzen — Cellulose, Protein (berechnet aus der durch Elementaranalyse gefundenen Stickstoffmenge), Rohfett, stickstofffreie Extraktstoffe, Reinasche und in der letzteren Phosphorsäure, Kali und Kalk.

Saatknollen, Stengel, Blätter und junge Knollen wurden gesondert untersucht und von den einzelnen Stoffen nicht nur die relativen Gewichtsmengen, sondern auch unter Zuhilfenahme der von Dr. König für das Trockengewicht gefundenen Grössen die absoluten Gewichtsmengen bestimmt.

Ohne auf Einzelnheiten näher einzugehen, bezüglich welcher ich auf die landwirthschaftlichen Jahrbücher verweisen muss, in denen meine Arbeit demnächst ausführlich veröffentlicht werden wird, will ich im Folgenden eine kurze, zusammenfassende Darstellung der bei meiner Untersuchung erzielten Resultate zu geben versuchen.

In den Saatknollen nehmen, wenn man einige Schwankungen ausser Acht lässt, sämmtliche Stoffe relativ zu; nur die

stickstofffreien Extraktstoffe zeigen von Probenahme zu Probenahme eine Abnahme; daraus geht hervor, dass die letzteren rascher auswandern als alle übrigen Stoffe. Absolut genommen nehmen fast sämmtliche Bestandtheile ab; eine Ausnahme macht die Cellulose, von der sich erwarten lässt, dass sie nicht abnimmt. Die gefundenen Cellulosemengen schwanken innerhalb ziemlich weiter Grenzen hin und her. Auffällig ist, dass die Menge des Kalkes fortwährend zunimmt, so dass in den Knollen der 14. Probenahme sich nahezu 6 mal soviel Kalk befindet, als in denen der ersten; dabei ist diese Zunahme eine so stetige und anscheinend gesetzmässige, dass der Schluss, der Kalk müsse bei der Wegführung der Reservestoffe irgend eine wichtige Rolle spielen, nicht zu gewagt erscheinen dürfte. Die Vermuthung, dass der Kalk in den alten Knollen als oxalsaurer niedergeschlagen werde, wurde durch die mikroskopische Untersuchung bestätigt.

In den Stengeln und Blättern ist, was die relativen Stoffmengen anlangt, besonders bemerkenswerth ihr anfänglicher hoher Proteingehalt; mit zunehmendem Alter werden Stengel und Blätter ärmer an Protein.

Die stickstofffreien Extraktstoffe zeigen in den Stengeln keine bestimmte Regelmässigkeit, in den Blättern nehmen sie kontinuirlich zu.

Der Aschengehalt nimmt in Stengeln und Blättern bis zur 8. Probenahme zu, von da an ab.

Kali und Kalk erreichen in der 8. Probenahme bei den Stengeln ebenfalls ihr relatives Maximum, welches die Phosphorsäure bereits in der fünften Probenahme aufweist. Der Kalkgehalt der Blätter nimmt von Anfang bis zu Ende zu, der Phosphorsäure- und Kaligehalt stetig ab.

Was die absoluten Stoffmengen angeht, so zeigt die Cellulose in Stengeln und Blättern eine fortwährende Zunahme; die meiste Cellulose wird in den Stengeln und zwar zwischen der 9. und 14. Probenahme producirt. Ebenso nimmt die Kalkmenge von Anfang bis zu Ende zu; die grösste Kalkmenge wandert in die Blätter ein.

Anders verhalten sich diejenigen Stoffe, welche dazu bestimmt sind, grösstentheils in die jungen Knollen übergeführt zu werden. Zwischen die 9. und 14. Probenahme fällt die Hauptproduktion an organischer Substanz; in dieser Periode beginnt aber auch schon die massenhafte Rückwanderung organischer und minera-

lischer Stoffe in die rasch wachsenden jungen Knollen. Die Proteinmengen erfahren von der 9. bis zur 14. Probenahme in Stengeln und Blättern bereits eine Abnahme. Dagegen zeigen die stickstofffreien Extraktstoffe, obwohl bei der 14. Probenahme bereits $^7/_9$ ihrer in den jungen Knollen zur Ablagerung kommenden Menge sich dort befinden, bis dahin in Stengeln und Blättern keine Verminderung, sondern namentlich in den Stengeln eine ganz beträchtliche Zunahme, weil eben der durch die Wanderung in die jungen Knollen sich ergebende Ausfall an diesen Stoffen mehr als ausreichend durch die in den Blättern stattfindende Assimilation gedeckt wird. Erst in der 19. Probenahme ergiebt sich eine Abnahme für die stickstofffreien Extraktstoffe der Stengel, in den Blättern scheinen sie bis zuletzt zuzunehmen.

Die Menge der durch Aether extrahirbaren Stoffe nimmt in den Stengeln bis zur 14. Probenahme, in den Blättern bis zuletzt zu.

Die Aschenbestandtheile nehmen in den Stengeln bis zur 9. Probenahme zu, von da an ab, ebenso verhalten sie sich in den Blättern, jedoch scheint hier gegen das Ende der Vegetation wieder eine hauptsächlich wohl der massenhaften Einwanderung von Kalk zuzuschreibende Vermehrung derselben stattzufinden.

Die Kalimenge der Stengel zeigt von der 9. bis zur 14. Probenahme eine starke Verminderung, welche bis zur 19. Probenahme sich nur wenig mehr steigert. Die Phosphorsäure nimmt in den Stengeln erst zwischen der 14. und 19. Probenahme ab, während sie in den Blättern schon früher ihr Maximum erreicht hat.

Das Verhältniss von Phosphorsäure und Stickstoff ist in Knollen, Stengeln, Blättern ein sehr verschiedenes, obwohl es in den einzelnen Pflanzentheilen während der ganzen Dauer der Vegetation ziemlich konstant ist. In den alten Knollen verhält sich die Menge der Phosphorsäure zu der des Stickstoffs im Mittel, wie 1 : 1.78, in den jungen Knollen wie 1 : 1.51, in den Stengeln wie 1 : 2.9, in den Blättern wie 1 : 3.65. Daraus ergiebt sich, dass die stickstoffreichsten Pflanzentheile, die Blätter, verhältnissmässig am ärmsten an Phosphorsäure sind.

In den jungen Knollen ist, wie oben erwähnt, bis zur 14. Probenahme die Hauptmasse der stickstofffreien Extraktstoffe bereits eingewandert, während das Protein zum grösseren Theil erst später dort anzutreffen ist. Setzt man die in der 14. Probenahme

für stickstofffreie Extraktstoffe und für Protein gefundenen Gewichtsmengen gleich 100, so erhält man für die Zunahme dieser Stoffe in den jungen Knollen bis zur Reife folgende Verhältnisse:

Für stickstofffreie Extraktstoffe 100 : 132, für Protein 100 : 217. Das Kali verhält sich bezüglich der Zeit seiner hauptsächlichen Einwanderung ähnlich, wie die stickstofffreien Extraktstoffe, die Phosphorsäure ähnlich, wie das Protein.

Die ganze Pflanze zeigt, was die relativen Stoffmengen anlangt, während der ganzen Vegetation, von einer einzigen Schwankung abgesehen, eine Zunahme im Cellulosegehalt. Eine mehr oder weniger regelmässige Zunahme und schliessliche Abnahme weisen auf: die Gesammtasche, welche bis zur neunten, die Phosphorsäure, welche bis zur fünften Probenahme zunimmt, und Kali und Kalk, welche bei der 8. Probenahme ihr Maximum erreichen. Das Fett nimmt ziemlich regelmässig während der ganzen Vegetationszeit zu. Die stickstofffreien Extraktstoffe nehmen von der ersten bis zur achten Probenahme ab, von da an wieder zu.

Die Stickstoffmenge nimmt anfänglich in der Pflanze rascher zu, als die der Phosphorsäure, später, zwischen der fünften und achten Probenahme, kehrt sich das Verhältniss um.

Einen Einblick in die Verhältnisse der Stoffaufnahme und Wanderung bekommen wir ferner, wenn wir die absoluten Gewichtsmengen ins Auge fassen. Die anfängliche Abnahme an Trockengewicht während der Keimungsperiode kommt hauptsächlich auf Rechnung des Verbrauches von stickstofffreien Extraktstoffen. Bei der fünften Probenahme hat die Pflanze die geringste Menge von Trockensubstanz und gleichzeitig von stickstofffreien Extraktstoffen. Inzwischen haben Cellulose, Protein, Gesammtasche und Kalk schon beträchtlich zugenommen. Zwischen der fünften und achten Probenahme findet eine starke Vermehrung des Trockengewichtes statt, während die Menge der stickstofffreien Extraktstoffe nur langsam zunimmt. Die massenhafte Bildung von Cellulose und Protein lässt keinen grossen Ueberschuss von Baumaterial bestehen; Aschenbestandtheile, vor allem Kali, wandern in grosser Menge in die Pflanze ein.

Nach der 9. Probenahme nimmt die Intensität der Assimilation noch immer zu. Protein und Cellulose sind allerdings zur grösseren Hälfte jetzt gebildet, von Aschenbestandtheilen ist ebenfalls mehr als die Hälfte aufgenommen und namentlich sind es Kali und Kalk, deren Menge von da ab nur wenig mehr zu-

nimmt; um so massenhafter ist die Bildung der stickstofffreien Extraktstoffe, Phosphorsäure wird ebenfalls noch in erheblicher Menge aufgenommen.

Hierauf und auf die Ansammlung der Reservestoffe in den jungen Knollen richtet sich schliesslich die Hauptthätigkeit der Pflanze.

Glutaminsäure aus dem Safte der Wickenkeimlinge.

Von

E. von Gorup-Besanez.

Vorgetragen am 14. Mai 1877.

Es kann nicht länger bezweifelt werden, dass wir Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure und Glutaminsäure, beziehungsweise die Amide der letztgenannten Säuren als die nächsten krystallisirbaren stickstoffhaltigen Spaltungsderivate der Eiweisskörper anzusehen haben. Wenn nun, wie ich nachgewiesen habe [1]) und wie es von Cossa bald darauf bestätigt wurde [2]), während des Keimprocesses der Wicken neben Asparagin Leucin constant auftritt, so durfte man hoffen, dass es gelingen werde, auch Tyrosin und Glutaminsäure im Safte der Wickenkeimlinge aufzufinden, welche letztere Säure von Scheibler [3]) bereits in der Rübenmelasse nachgewiesen war; denn während des Keimens der Wicken findet offenbar eine Spaltung der Eiweisskörper der Reservestoffe des Samens statt, die chemisch zusammenfällt mit jener während des thierischen Stoffwechsels, und jener ausserhalb des lebenden Organismus durch die bekannten chemischen Agentien. Versuche, die ich mit verschiedenen Wickenaussaaten anstellte, um der Glutaminsäure habhaft zu werden, hatten jedoch negative Erfolge. Nur einmal erhielt ich ein Kupfersalz, dessen Eigenschaften mit jenen des von Ritthausen [4]) in seiner ersten Mittheilung beschriebenen basischen Kupfersalzes übereinstimmten, und dessen Krystallwasser- und Kupfergehalt dem des Ritthausen'schen Salzes entsprach. Da aber die erhaltene Menge so gering war, dass weitere Versuche damit nicht angestellt

---

1) Diese Berichte VI. Heft. 99. 126. 146. 569.
2) Bericht d. deutsch. chem. Gesellschaft VII, 1357.
3) Ebendas. I, 296.
4) Journ. f. pr. Chem. XCIX, 454.

werden konnten, es überdies jedenfalls eine anomale Zusammensetzung besass (Ritthausen kam in seinen späteren Mittheilungen auf dieses Salz nicht mehr zurück), so hielt ich durch diesen einen Versuch die Glutaminsäure nicht mit ausreichender Sicherheit nachgewiesen. Doch glaubte ich trotz der wenig ermuthigenden bisherigen Resultate die Hoffnung nicht fallen lassen zu sollen und war eben mit einem abermaligen Versuche beschäftigt, als die Mittheilung von E. Schulze und Barbieri über das Vorkommen eines Glutaminsäureamides in den Kürbiskeimlingen erschien [1]), welche mich auf den richtigen Weg zu leiten versprach, und dieses Versprechen auch hielt. Die Mutterlauge vom ausgeschiedenen Leucin einige Stunden mit Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, dann mit Bleizuckerlösung im Ueberschuss gefällt, gab ein Filtrat, welches auf ein geringes Volumen eingedampft und hierauf mit einem grossen Ueberschuss von Alkohol versetzt wurde. Der nach 24 Stunden völlig abgeschiedene Niederschlag von Bleisalzen wurde abfiltrirt und nach dem Auswaschen in Wasser zertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrate vom abgeschiedenen Schwefelblei wurde die noch vorhandene Salzsäure durch Silberoxyd entfernt und das Filtrat auf ein kleines Volumen concentrirt. Es schieden sich allmählig weisse Krystallkrusten ab, deren Lösung stark sauer reagirte und Fehling'sche Lösung beim Erwärmen reducirte. Da ihre geringe Menge (aus 4 Pfd. frischer Wickenkeime) nicht erlaubte, an mehrfaches Umkrystallisiren der Säure zu denken, so wurde die wässrige Lösung der Säure mit Kupfercarbonat bis zur Neutralisation gekocht und kochend heiss filtrirt. Aus diesem tiefblauen Filtrate schieden sich alsbald die charakteristischen, glänzenden, hellblauen Nadelbüschel des glutaminsauren Kupfers aus, die der von Ritthausen gegebenen Beschreibung derselben vollkommen entsprachen. Die Krystalle enthielten Krystallwasser, welches sie erst beim Trocknen auf 140° C. verloren, wie dies auch Ritthausen vom glutaminsauren Kupfer angiebt. Es wurde der Wasser- und Kupfergehalt des Salzes bestimmt und den berechneten entsprechende Werthe gefunden, wie nachstehende Gegenüberstellung ergiebt:

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. X, 199.

	Gefunden.	Berechnet.
Wasser	17.76 pCt.	17.77 pCt.
Kupfer	25.37 -	25.02 -

entsprechend der Formel

$$C_5H_7CuNO_4 \,.\, 2\tfrac{1}{2}H_2O.$$

In einer zweiten Versuchsreihe erhielt ich aus einer Wickenaussaat ebenfalls wieder Glutaminsäure, mit deren weiterem Studium ich eben beschäftigt bin, und hoffe bald Ausführlicheres berichten zu können. An der Existens eines sehr leicht löslichen Glutamins scheint nicht mehr gezweifelt werden zu dürfen.

Bisher ist es mir nicht gelungen, Tyrosin aus den Wickenkeimen zu erhalten, stets aber erhielt ich mit dem Rohleucin die für Spuren von Tyrosin so charakteristische Reaction von L. Meyer mit Quecksilbernitrat und salpetriger Säure. Ich zweifle nicht, dass man bei Verarbeitung grosser Mengen von Wickenkeimen Tyrosin erhalten würde.

Ueber einige Cymolderivate.

Von

E. v. Gerichten.

(Vorgetragen am 14. Mai 1877.)

Bei Untersuchung der Bedingungen, unter welchen Halogensubstitution in Kern oder Seitenkette des Cymols stattfindet. wurde zunächst die direkte Darstellung der Chlorcymole versucht. Die Bildung eines der beiden möglichen Chlorcymole $C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$ erfolgt leicht bei Einwirkung von Chlor auf mit etwas Jod versetztes, gut gekühltes Cymol (Camphercymol). Nach der Reinigung stellt es eine schwach cymolartig riechende wasserhelle Flüssigkeit dar, Sdp. 208 - 211° spec. Gew. 1,014 bei 14° C. Bei Oxydation dieses Chlorcymols mit verd. Salpetersäure entsteht nur eine bei 194—195° schmelzende Chlortoluylsäure, demnach war auch das Chlorcymol ein einheitlicher Körper. Baryumsalz der Chlortoluylsäure $\left(C_6H_3Cl \begin{matrix}COO\\CH_3\end{matrix}\right)_2Ba + 4H_2O$. Calciumsalz $\left(C_6H_3Cl \begin{matrix}CH_3\\COO\end{matrix}\right)_2Ca + 3H_2O$. Aug. Kekulé und A. Fleischer[1]) haben durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carvacrol ein Chlorcymol Sdp. 214° erhalten, das bei der Oxydation eine bei 184 — 186° schmelzende Chlortoluylsäure gab. Das einzig mögliche Isomere des Carvacrols ist das Thymol. Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf letzteres habe ich das der Chlortoluylsäure (Schmp. 194—195°) entsprechende Chlorcymol erwartet, erhielt aber ein Chlorcymol, dem eine Chlortoluylsäure 120—121° Schmp. zukommt. Mit der Untersuchung letzterer Säure und ihrer Salze bin ich noch beschäftigt. Beim Schmelzen der Chlortoluylsäure (Schmp. 194—195°) mit Kalihydrat wurde eine Oxytoluylsäure erhalten, die sich mit Eisenchlorid intensiv violett färbt. Zu erwarten war eine der beiden

1) Berl. Ber. 6. 1090.

Oxyparatoluylsäuren von Flesch[1]) und von Fittica[2]). Beide geben aber keine Eisenchloridreaction. Wenn mein Chlorcymol isomer war mit dem von Kekulé und Fleischer, so musste ich die Fittica'sche Oxytoluylsäure Schmp. 183—184° erhalten. Es wurde nun weiter versucht die Fittica'sche Oxytoluylsäure auf anderem Wege darzustellen, und zwar mit Hülfe der isomeren Cymolsulfosäure aus festem Nitrocymol **):

CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
OH	SO_3H	SH	SO_3H	OH
C_3H_7	C_3H_7	C_3H_7	$COOH$	$COOH$
Carvacrol	Gew. Cymolsulsäure	Thiocymol *)	Sulfotoluylsäure Flesch u. Bechler	Oxytoluylsäure Flesch.

CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
OH	SO_3H	SH	SO_3H	OH
C_3H_7	$COOH$	C_3H_7	C_3H_7	$COOH$
Thymol	Cymolsulfosäure Fittica **)	Thymothiocymol Fittica [3])	Thymosulfotoluylsäure Fittica [3])	Oxytoluylsäure Fittica [2]).

Durch öfteres Umkrystallisiren gereinigtes Nitrocymol (Schmp. 124,5°) wurde allmählig in bis 50° erwärmte chem. reine Schwefelsäure sp. Gew. 1,824 eingetragen. Beim Eingiessen der Reactionsmasse in kaltes Wasser scheiden sich Flocken einer vollständig schwefelfreien Säure aus, welche als pToluylsäure scharf characterisirt werden konnte (Schmp. 177 — 178°).

1) Berl. Ber. 6. 481.
2) ibid. 7. 928.
*) Flesch ibid. 6. 481. Roderburg ibid. 6. 669. Bechler J. f. pr. Chr. 8. 174.
**) cf. Fittica Berl. Ber. 7. 1360.
3) Ann. Ch. & Ph. 172. 327.

Diese Reaction wurde zu wiederholten Malen ausgeführt, immer mit demselben Resultate. Es bildet sich dabei keine Spur einer Cymolsulfosäure. Dabei ist aber die Reaction eine ziemlich complicirte, keine einfache Oxydation der Propylgruppe durch die Nitrogruppe. Nach längerem Stehen des Filtrates von der p. Toluylsäure bemerkt man das Auftreten eines intensiven Zimmtölgeruch's. Durch Ausschütteln mit Aether konnten zwei Körper isolirt werden, von denen der eine intensiv-rothviolette Eisenchloridreaction gab.

Nach derselben Methode, nach welcher das Chlorcymol aus Cymol dargestellt wurde, erhält man auch ein bei 240 – 244^0 siedendes Dichlorcymol. Dieses und die entsprechende Dichlortoluylsäure, ebenso wie die Oxytoluylsäure aus Brom-p-toluylsäure wird weiter untersucht. — An anderem Orte soll diese Arbeit in weiterer Ausführung gegeben werden.

Ueber die systematische Stellung von Peronia und die Ordnung der Nephropneusta v. Jh.

Zugleich eine Erwiderung an Herrn Prof. C. Semper

von

Dr. Hermann von Jhering.

(Vorgetragen am 11. Juni 1877.)

Mein Buch über das Nervensystem und die Phylogenie der „Mollusken“ [1]) ist neuerdings von Herrn Prof. C. Semper [2]) in einer Weise zum Gegenstande kritischer Besprechungen gemacht worden, die mir leider nicht erlaubt diesen wiederholten [3]) Provocationen gegenüber zu schweigen. Zu einer derartig gereizten Sprache wie sie Semper gegen mich führt, bot mein Buch weder sachlich noch formell den Anlass, und man wird daher in dieser Beziehung Semper's Vorgehen um so weniger billigen können, als durch keine Aeusserung von mir Semper irgendwie angegriffen oder verletzt worden ist.

Durch die folgenden Zeilen wünsche ich einmal sachlich die Richtigkeit meiner Ansicht darzuthun, wonach die Peronien und Veronicellen innerhalb der Nephropneusten [4]) als die niederststehenden Formen anzusehen sind und ihre Lunge morphologisch einem Abschnitte der Niere der marinen Ichnopoden entspricht, andererseits den von Semper gegen mich erhobenen

1) H. v. Jhering, Vergleichende Anatomie des Nervensystemes und Phylogenie der Mollusken. Leipzig 1877.

2) C. Semper, Einige Bemerkungen über die Nephropneusten v. Jhering's. Arbeiten a. d. zool.-zootom. Institute in Würzburg. Bd. III. 1877 p. 480—488.

3) cf. auch C. Semper, „Ueber Schneckenaugen vom Wirbelthiertypus etc.“ Arch. f. mikroskop. Anatomie. Bd XIV. 1877 p. 123—124.

4) Die Ordnung der Pulmonata Cuv. ist von mir aufgelöst worden in die zwei Ordnungen der Nephropneusten oder Helicoideen und der Branchiopneusten oder Limnoideen.

Beschuldigungen entgegenzutreten. In letzterem Punkte werde ich mich so einzurichten suchen, dass ich durch genaue Darlegung des thatsächlichen Verhaltens und der Literaturquellen das Material nachweise, aus dem sich diejenigen Fachgenossen über die Streitfragen orientiren können, denen daran gelegen ist, sich ein eigenes Urtheil darüber zu bilden.

Gleich der erste Vorwurf, den mir Semper macht, ist ein beredtes Zeugniss für die Flüchtigkeit, mit der er das Buch, welches er kritisirt, durchgesehen hat. Er bemerkt, dass bei Chiton die primären Pedal- und Pallialnerven nicht nur aus Nervenfasern, sondern auch aus Ganglienzellen bestehen. „Ich verstehe nicht recht, wie Jhering dieselben hat übersehen können, was aber doch der Fall gewesen zu sein scheint.“ Dass diess nicht wahr ist, lehrt der folgende meinem Buche (p. 44) entnommene Satz, der genau da steht, wo man ihn zu suchen hat, am Beginne der Beschreibung des Nervensystemes von Chiton. Er lautet: „Ein Unterschied von Ganglien, Commissuren und Nerven ist nicht vorhanden; die als Ganglien anzusehenden Theile des Centralnervensystemes setzen sich ohne irgend welche Grenze in die grossen peripherischen Nervenstämme [1]) fort, mit denen sie auch in sofern übereinstimmen, als sie histologisch gleich gebaut sind, indem sie nämlich sowohl Fasern wie Ganglienzellen enthalten.“ Das der erste Vorwurf, den mir Semper macht und den er noch dazu an einer zweiten Stelle [2]) wiederholt hat!

Semper wendet sich dann zu der von ihm gemachten neuen Beobachtung, wonach zwei der im Fusse gelegenen Pedalnerven bei Veronicella, Peronia und Limax durch Quercommissuren strickleiterförmig untereinander verbunden sein sollen, und sich bei der erstgenannten Gattung an den Ursprungsstellen der Quercommissuren kleine Ganglien befinden. Bei Veronicella giebt Semper an, hätte ich den „primären Pallialnerven“ für den Pedalnerven gehalten und den letzteren ganz „übersehen.“ Ich werde an anderer Stelle ausführlicher eingehen auf das Nervensystem von Veronicella, bemerke jedoch hier schon, dass ich meine Untersuchungen einer erneuten Prüfung unterworfen und mich dabei von der Richtigkeit meiner Angaben

1) Also die primären Pallial- und Pedalnerven.

2) cf. Semper, Ueber Schneckenaugen etc. p. 124.

vollkommen überzeugt habe. Der stärkste von den vier von mir auch früher schon gesehenen [1]) Pedalnerven läuft nicht in, sondern auf der Fusssohle dicht neben dem grossen Visceralnerven, mit dem ihn Semper verkehrter Weise identificirt hat. Indem ich wie bemerkt an anderer Stelle [2]) näher hierauf eingehen werde, muss ich hinsichtlich der von Semper angegebenen Quercommissuren bemerken, dass ich mich von deren Existenz weder bei Peronia noch bei Veronicella habe überzeugen können, und ich bezweifle nach meinen Erfahrungen, dass Semper das Strickleiternervensystem der Peronien und Veronicellen an irgend einem noch so grossen Thiere präparirt haben werde. An Schnitten aber dürfte es des gewundenen Verlaufes wegen kaum möglich sein, die vermeinten Quercommissuren in ganzer Ausdehnung in einen Schnitt zu bekommen, so dass ich der Meinung bin, Semper's Angaben beruhen nicht auf directer Beobachtung, sondern auf (unrichtiger) Combinirung von Schnitten. Es fragt sich dann, ob man es mit gegen die Mittellinie hinziehenden Nerven oder mit Commissuren zu thun hat. Indem ich die Existenz der letzteren bestreite, behalte ich mir vor, in der in Aussicht gestellten Arbeit, nachdem Semper seine Beobachtungen in extenso mitgetheilt, darauf zurückzukommen. Was mich namentlich in meinen Zweifeln an der Existenz jener Commissuren bestärkt hat, ist die Angabe Semper's, es seien dieselben bei Limax vielleicht „aufgelöst in ein unregelmässiges Netz." In gewöhnliches Deutsch übersetzt, würde das also heissen, dass die vermeinten Quercommissuren bei Limax fehlen! Dann reducirt sich also schliesslich das Ganze darauf, dass an den Abgangsstellen von Aesten den betreffenden Pedalnerven kleine Ganglien eingelagert sind!

Angenommen nun aber auch es sollten sich wirklich im weiteren Verlaufe der Untersuchungen bei manchen Ichnopoden Quercommissuren zwischen Fussnerven finden, wäre denn damit etwa nachgewiesen, dass das Nervensystem derselben mit dem der Arthrocochliden übereinstimme? Semper tritt für diese Ansicht ein, die mir ein vollständiges Verkennen der Morphologie des Nervensystemes der „Mollusken" zu bedeuten scheint.

---

1) Pedalganglien ohne Pedalnerven habe ich bei keiner Schnecke gesehen, so wenig wie vor mir irgend Jemand!

2) In einer grösseren Abhandlung: „Zur Anatomie der Ichnopoden."

Ich habe gezeigt, wie zahlreich bei den Mollusken sich Anastomosen im peripherischen Nervensysteme finden und z. B. für die grossen hinteren Pedalnervenstämme eine Quercommissur nachgewiesen in der an deren Ursprungsstelle aus dem Pedalganglion kommenden Parapedalcommissur der Steganobranchien und Branchiopneusten. Ich habe an die durch Blanchard gemachte und für Mactra von Deshayes [1]) bestätigte Thatsache erinnert, dass bei manchen mit Sipho versehenen Muscheln die Siphonalnerven durch Quercommissuren strickleiterförmig verbunden sind. Dieses Strickleiternervensystem liegt aber im Sipho, und wird von Visceralnerven gebildet!

Die Thatsache der Gegenwart von Quercommissuren an und für sich beweist rein gar nichts, es kommt darauf an, welche Nervenstämme es sind, d. h. von welchen Ganglien sie entspringen und wie das ganze Centralnervensystem gebaut ist. Alle diese Fragen existiren für Semper nicht. Er glaubt zwischen zweien von den zahlreichen secundären Pedalnerven einiger Nephropneusten Quercommissuren zu finden, erklärt — ohne irgend welchen Beweis — diese secundären Nervenstämme für die primären Pedalnerven und wirft darauf das Nervensystem derselben mit dem der Chitoniden, Fissurelliden etc. zusammen. Da die Begriffe der primären Pallial- und Pedalnerven von mir stammen, so wird mir es gestattet sein, Protest einzulegen gegen ein solches Verfahren.

Die einzigen Gruppen der Ichnopoden, bei denen sich noch die primären Pedalnerven unverändert vorzufinden scheinen, sind die Protocochliden und die Phanerobranchien, da bei ihnen der grosse am Hinterende des Pedalganglion entspringende auf oder in der Fusssohle nach hinten laufende Pedalnerv dem grossen ventralen Nervenstamme der Strudelwürmer zu entsprechen scheint, den man als Homologon des primären Pedalnerven wird ansehen müssen. Ob von den zahlreichen Pedalnerven der Nephropneusten noch ein bestimmter dem primären Pedalnerven entspricht, ist nicht bekannt und wohl kaum zu entscheiden, wenn man aber bezüglich Veronicella eine Vermuthung wagen dürfte, so wäre es die, dass es jener grosse auf der Fusssohle nach hinten

---

1) G. P. Deshayes, Exploration scientifique de l'Algérie pendant les années 1840—1842. Zoologie Tom. I. Mollusques acéphales. Paris 1844—1848 p. 374.

ziehende Nerv sei. Dann würde der von Semper als primärer bezeichnete Fussnerv ein secundärer sein, was ich in der That nicht im Mindesten bezweifele. Schlimmer noch ist es, dass Semper den grossen auf der Fusssohle von Veronicella nach hinten laufenden Nerven als primären Pallialnerven bezeichnet. Semper scheint sich vorzustellen, dass ich einfach den grössten Fussnerven als primären Pedalnerven, den stärksten Mantelnerven als primären Pallialnerven bezeichne! Hätte er mein Buch etwas sorgfältiger studirt, so würde er vor diesem Missgriffe bewahrt geblieben sein. Ich habe gezeigt, dass die primären Pallial- und Pedalnerven nur bei den Amphineuren, Acephalen[1]) und Solenoconchen vollkommen entwickelt sind, während sie bei den niedersten Arthrocochliden zwar auch noch vorhanden sind, aber da mit einander verschmelzen, um in der durch die Fissurelliden erläuterten Weise in die Bildung der Pedalganglien einzugehen[2]). Alle Pallialnerven der höheren Arthrocochliden sind secundäre. Wenn Semper nun ohne Weiteres den stärksten Pallialnerven der Nephropneusten als primären bezeichnet, so geschieht das mit ebenso viel oder so wenig Recht, als man den stärksten Mantelnerven der Arthrocochliden als primären Pallialnerven bezeichnen könnte, mit anderen Worten es ist vollkommen verkehrt. Gerade bei den tiefststehenden Ichnopoden, bei denen man wegen des Vorhandenseins primärer Pedalnerven und einfacherer Verhältnisse der Schlundringe am ehesten nach Vergleichungspunkten suchen könnte, kann man sich auf's Leichteste davon überzeugen, dass weder primäre Pallialnerven existiren, noch auch sonst irgendwelche Aehnlichkeit mit Chiton etc. im Baue des Centralnervensystemes sich findet. Eine Vergleichung einzelner, systematisch einander ganz fern stehender Thiere ohne Rücksicht auf deren nächste Verwandte, wie es Semper hier mit

1) H. A. Pagenstecher (Allgemeine Zoologie. II. Theil 1877 p. 209), will das Visceralganglion der Muscheln mit dem Ganglion der Tunicaten homologisirt wissen. Ich glaube eine derartige Meinung nicht besprechen zu müssen. Die Reproduction von Ansichten, die vor 30 Jahren discutirt wurden resp. discutirbar waren, hat nur historisches Interesse.

2) cf. v. Jhering, Nervensystem etc. p. 71 ff. u. 282 sowie auch v. Jhering, „Beiträge zur Kenntniss des Nervensystems der Amphineuren und Arthrocochliden.“ Morpholog. Jahrb. Bd. III. 1877 p. 155 ff.

Chiton und Peronia gethan, muss jederzeit irreführen, ist wissenschaftlich nicht berechtigt. —

Die Peronien, Veronicellen, Philomycen und Triboniophoren stehen hinsichtlich des Nervensystemes unzweifelhaft am niedersten innerhalb der Helicoideen. Während bei den höher stehenden Gattungen derselben lange Schlundcommissuren entwickelt sind, und das Commissuralganglion weit vom Cerebralganglion entfernt unter dem Schlunde liegt, ist das bei jenen nicht der Fall, da die Commissuralganglien unmittelbar am Cerebralganglion liegen, und während bei den höherstehenden Formen die Pedalganglien median verschmolzen sind, ist das bei den genannten nicht so, es sind die Pedalganglien unter einander verbunden durch zwei sehr kurze Commissuren, die pedale und die subcerebrale. Dadurch schliessen sich diese Gattungen den bei zahlreichen Phanerobranchien und einigen Steganobranchien angetroffenen Verhältnissen an. Trotzdem vergleicht Semper, um alle diese wichtigen Verhältnisse sich gar nicht kümmernd, ihr Nervensystem mit dem der Chitoniden! Es ist das um so weniger statthaft, als auch nach den übrigen anatomischen Verhältnissen beide Gruppen nichts mit einander gemein haben, wie das namentlich aus dem Verhalten des Geschlechtsapparates und der Niere hervorgeht. Ich werde auf diese Verhältnisse an anderer Stelle näher eingehen und will hier nur noch darauf hinweisen, dass die von mir vorgenommene Auflösung der Gastropoden und die Angabe, dass die Arthrocochliden mit den Muscheln viel näher verwandt seien als mit den Platycochliden, sich immer sicherer als richtig erweist. Die Momente, die ich hierfür geltend machte, sind nicht nur dem Nervensysteme entnommen. Ich erinnerte u. a. daran, dass bei den Haliotiden, Fissurelliden etc. die sonderbare Durchbohrung des Herzens durch den Mastdarm sich ebenso findet wie bei den Muscheln. Es mag hier auch auf die von mir im Verlaufe meiner Untersuchungen zur vergleichenden Anatomie der Muscheln gemachte Beobachtung hingewiesen sein, wonach bei zahlreichen Mytilaceen sich neben den ächten Kiemen Epipodialkiemen finden wie bei Patella und Chiton resp. den „Cyclobranchien.“ Die merkwürdigste Bestätigung aber haben meine Ansichten erfahren, durch die neuerdings von mir gemachte Entdeckung, dass die Patelloideen, Haliotiden und Fissurelliden ganz wie die Muscheln zwei Bojanus'sche Organe oder

Nieren haben Ja noch mehr! Es werden wie bei den tieferstehenden Muscheln die Genitalproducte durch die Niere entleert. Nachdem schon E. Ray Lankester das Fehlen eines Eileiters bei Patella hervorgehoben, hat neuerdings Dall[1]) nachgewiesen, dass sich zur Brunstzeit nach vorausgegangener Verwachsung von Geschlechtsdrüse und Niere Löcher bilden, durch welche die Geschlechtsprodukte in das Bojanus'sche Organ und von da nach aussen geschafft werden. Ebenso ist es bei Haliotis. Bei Fissurella aber findet sich wie bei vielen der tiefststehenden Muscheln und bei Dentalium im rechten Bojanus'schen Organe nicht weit von dessen äusserer Oeffnung eine besondere Genitalpapille!

Bei Turbo sind schon, wie bei den höherstehenden Muscheln und allen höherstehenden Arthrocochliden die beiden Oeffnungen getrennt. Bei Haliotis und Patella ist das rechtsseitige Bojanus'sche Organ viel stärker entwickelt als das linke. Das letztere ist bei Fissurella vollkommen rudimentär, stimmt aber im histologischen Baue noch ganz mit dem rechten überein. Bei manchen Individuen ist die Verkümmerung der linken Niere fast bis zum Schwunde gediehen. Die eine Niere der höherstehenden Arthrocochliden entspricht dem rechten Bojanus'schen Organe der Muscheln. Bei den tiefststehenden Arthrocochliden werden also die Geschlechtsproducte durch die Niere entleert. Bei den Ichnopoden finden sich ganz andere Verhältnisse. Nie stehen da Niere und Geschlechtsapparat in Verbindung, nie finden sich zwei Nieren und stets sind an dem complicirt gebauten Geschlechtsapparate Zwitterdrüse, Zwitterdrüsengang, Eiweissdrüse, Uterus und Samenblase ausgebildet. Eine Gattung von Schnecken, die irgendwie als ein Uebergangsglied zwischen Arthrocochliden und Platycochliden resp. Ichnopoden angesehen werden könnte, weiss Niemand zu nennen!

Hinsichtlich des „Strickleiternervensystemes" muss ich noch eine Ungenauigkeit Semper's berichtigen. Er legt auf das Vorhandensein oder den Mangel des Strickleiternervensystemes viel mehr Werth als diesem Umstande[2]) meiner Meinung nach

---

1) W. H. Dall, „On the Extrusion of the seminal Products in Limpets." In Scientific Results of the Exploration of Alaska. (1865 — 1874). Vol. I. December 1876. Whashington D. C. Smithsonian Institution p. 35 —43. —

2) Ich habe das so klar gesagt, dass es kaum zu verstehen ist, wie

gehürt. Dass ich das nicht thue, geht zur Genüge aus dem Umstande hervor, dass ich bei den Amphineuren innerhalb der Classe (resp. Ordnung) der Aplacophoren Neomenia, bei der die Quercommissuren sich finden, dicht neben Chaetoderma gestellt habe, bei der sie fehlen. Vollständig unrichtig ist aber Semper's Angabe, es sei das Strickleiternervensystem des Fussmarkes „derjenige Charakter, welcher allein oder doch vorzugsweise Jhering bestimmt, die Arthrocochliden [1]) direct von den Anneliden abzuleiten." Ich denke nicht daran, und habe das deutlich genug gesagt [2])! Ich habe bei der Discussion die Frage in's Auge gefasst, dass beide, Amphineuren wie Anneliden von gemeinsamen Stammformen herzuleiten sein könnten, für den Fall aber, dass die Verwandtschaft eine nähere sein sollte, mir sie so vorgestellt, dass die Anneliden von Amphineuren abstammten, aber nicht umgekehrt, wie Semper irriger Weise mir es zuschreibt. Ich führe als ein Zeichen für die Art wie Semper sich mit den von ihm kritisirten Ansichten vertraut gemacht hat, den betreffenden Satz von mir (l. c. p. 53) wörtlich an: „Die Möglichkeit der Abstammung der Gephyreen, ja vielleicht auch eines Theiles der Anneliden von Amphineuren kann daher auch von dieser Seite her durchaus nicht in Frage gezogen werden." Ich lege übrigens so interessant auch die Frage ist, jetzt noch wie früher auf meine hierüber geäusserten Vermuthungen deshalb wenig Werth, weil das thatsächliche Material ein zu geringes ist, und ich der Meinung bin, dass phylogenetische Fragen nicht durch allgemeine Raisonnements sondern durch systematische Detailstudien ihrer Lösung näher gebracht werden.

Fassen wir die eben gewonnenen Resultate in wenige Sätze zusammen, so muss ich nach meinen Untersuchungen die Meinung vertreten, dass das von Semper angegebene Strick-

---

Semper (p. 124) dennoch angeben kann, es sei vor allem das Strickleiternervensystem das mich bestimme, Chiton zu den Amphineuren zu bringen.

1) Resp. also deren directe Stammformen, die Amphineuren!

2) Hätte ich nach den kurzen Andeutungen in meiner Abhandlung „Tethys" nichts weiter darüber bemerkt, so stünde es anders. Ich habe aber meine Ansichten sowohl in meinem Werke (p. 53) als auch in der Abhandlung „Versuch eines natürlichen Systemes der Mollusken" Jahrb. d. deutschen malacozoolog. Gesellsch. III. Jahrg. 1876 p. 128 (p. 32 des Sep.-Abdr.) auseinandergesetzt.

leiternervensystem mancher Nephropneusten nicht existirt, sondern dass es sich dabei lediglich um Nerven handelt, die in regelmässigen Abständen von einem Fussnerven entspringen. Mein Widerspruch würde sich aber als ein unberechtigter herausstellen, wenn Semper im Stande sein sollte, wirklich solche von einem Nervenstamm zum anderen gehende Quercommissuren zu demonstriren. Mit Combinationen verschiedenartiger Schnitte ist hier nichts zu beweisen und Quercommissuren, die „in ein Netz aufgelöst“ sind, können vollends keine Anerkennung beanspruchen. So lange daher Semper nicht im Stande ist, solche Quercommissuren wirklich zu demonstriren, bleiben meine entgegengesetzten Angaben bestehen!

Sollten sich aber dennoch derartige Quercommissuren nachweisen lassen, so ist damit gar nichts über eine vermeinte Uebereinstimmung des Nervensystemes der Nephropneusten mit dem der Chitoniden etc. bewiesen. In Wahrheit sind bei den Nephropneusten primäre Pedalnerven nicht nachgewiesen, primäre Pallialnerven sicher nicht vorhanden und die Verhältnisse im Baue des Centralnervensystemes ganz andere. Nur bei völliger Ignorirung aller dieser Differenzen ist es möglich, das Centralnervensystem von Chiton, Fissurella etc. mit dem der Nephropneusten zu vergleichen, und es muss einen komischen Eindruck machen, wenn bei einer solchen Sachlage Semper sich für berechtigt hält, mir vorzuwerfen, dass ich meine Aufgabe, die Aufklärung der Morphologie des Nervensystemes der Mollusken nicht gelöst hätte.

Es ist nunmehr die Frage nach der systematischen Stellung der Peronien zu erörtern. Die Peronien sind unter den Nephropneusten die einzige Gruppe von marinen Thieren, und da man in phylogenetischer Beziehung die auf dem Lande und im Süsswasser lebenden Schnecken doch nur von marinen ableiten kann, so legt dieser Umstand ohne Weiteres die Vermuthung nahe, es möchten sich in den Peronien Formen erhalten haben, die den Stammformen der Nephropneusten noch sehr nahe stünden. Es wird sich im Verlaufe der im Folgenden gegebenen Darstellung zeigen, dass die Betrachtung aller Organsysteme gleichmässig zu diesem Resultate drängt, welches für meine Ansichten von der Phylogenie der Nephropneusten den Ausgang bildet. Entsprechend ihrer amphibischen Lebensweise sind zahlreiche

Peronien ausser mit der Lunge auch mit Kiemen ausgerüstet, welcher Umstand Wiegmann bestimmte, für sie den Namen der Amphipneusten vorzuschlagen. Ich muss auf diesen Umstand hier näher eingehen, da er von zwei Seiten her angegriffen worden ist, indem einerseits Keferstein die Bedeutung der s. g. „Kiemen" als Respirationsorgane in Frage gezogen hat, andererseits Semper, der sich darin Keferstein anschliesst, geradezu die Thatsache in Abrede gestellt hat, dass die Peronien eine amphibische Lebensweise führen. Was zunächst letzteren Punkt betrifft, so erwähnt Semper (l. c. p. 484 Anm.) selbst, dass nach den Angaben älterer Reisenden einzelne Arten von Peronien mitunter 24 Stunden und länger unter Wasser bleiben. Semper fügt dann hinzu, dass eine in tiefes Wasser gesetzte Peronia verruculata sofort wieder herauskrieche und er nie Peronien „so recht im Wasser, sondern immer nur am oder halb im Wasser" gefunden habe. Daraus geht aber doch wohl hervor, dass die Peronien sowohl im Wasser wie in der Luft leben können. Das ist in der That seit Cuvier die allgemeine Annahme; in seinem Règne animal hat Cuvier schon gestützt auf die Beobachtungen von Chamisso und v. Hasselt, hervorgehoben, dass die Peronien sich an solchen Stellen des Meeresstrandes aufhalten, wo die Ebbe abwechselnd den Boden blosslegt. Diese älteren Angaben stehen auch mit den von Semper gemachten nicht im Widerspruch, wobei übrigens zu beachten ist, dass Semper über das Verhalten von Ebbe und Fluth nichts mitgetheilt hat. Semper kann es daher nicht verantworten, dass er meine Behauptung von der amphibischen Lebensweise der Peronien als einen „wesentlichen Irrthum" bezeichnet hat. — Der Irrthum liegt hier lediglich auf Semper's Seite. Um aber nicht bloss auf das Zeugniss von „älteren Reisenden" angewiesen zu sein, will ich zur Erhärtung meiner Behauptung hier noch auf diejenige eines neueren hinweisen, die Semper, wenn sie ihm nicht entgangen wäre, wohl etwas vorsichtiger gemacht haben würde. Reinhardt hat auf der Galathea-Expedition drei Arten von Peronien gesammelt, worunter sich auch die P. verruculata Cuv. befindet, von der er ebenso wie für P. mauritiana Blv. (= P. Peronii Sav.) ausdrücklich bemerkt [1]), dass sie an solchen Stellen lebe, die während der Ebbe

1) cf O. A. L. Mörch, Catalogue des Mollusques terrestres et fluvia-

freiliegen. Bei gelegentlicher persönlicher Erkundigung hat mir Herr Prof. Reinhardt diese Angaben bestätigt, nach denen es sicher ist, dass zur Fluthzeit die betreffenden Peronien unter Wasser leben. Für eine Anzahl von Peronien, unter denen sich auch die P. verruculata befindet, ist es also vollkommen sicher, dass sie bald in der Luft, bald im Wasser leben und es bliebe also nur zu untersuchen, ob Semper etwa darin Recht hätte, dass während des Lebens unter Wasser die Peronien nicht athmen, resp. ob keine Kiemenathmung stattfinde. Keferstein hat die Bedeutung der Rückenanhänge als Kiemen bezweifelt und das daraus geschlossen, dass die Rückenanhänge „keinen Hohlraum im Inneren zu enthalten scheinen und grosse Gefässe, wie es ein Athemorgan erfordert, nicht zu ihnen hinführen [1]." Wenn Keferstein keine grösseren Arterien zu jenen Rückenanhängen verfolgen konnte, so würde das nur dafür sprechen, dass die in denselben sich findenden Gefässe venöser Natur seien. Die Angabe aber, dass Gefässe in den Rückenanhängen fehlen, ist vollkommen falsch. Allerdings sind bei Betrachtung der ganzen Anhänge Gefässe nicht zu sehen, auf Querschnitten aber finden sich dieselben in Menge. Jede Papille besteht aus einer bindegewebigen Grundlage, in welcher sich ein grosses Gefässlumen findet, und welche von Epithel umgeben wird. Der Bau ist also ganz derselbe, wie jener der Cutis, als deren Fortsätze die Rückenanhänge erscheinen. Die meisten, namentlich die grösseren Papillen sind verästelt und daher weist ein Schnitt durch die Basis eines solchen Rückenanhanges schon mehrere Lumina auf. Dasjenige Argument, welches Keferstein bestimmte, die Kiemennatur der Rückenanhänge [2] zu bezweifeln, ist also unbegründet. Wenn Semper trotzdem die Angaben Keferstein's bestätigt, so beweist

---

tiles des anciennes colonies danoises du Golf du Bengale. Journal de Conchyliologie Vol. XX. 1872 p. 23 d. Sep.-Abdr.

1) W. Keferstein, „Einige Bemerkungen über die Geschlechtsorgane von Peronia verruculata Cuv." Zeitschrift f. wiss. Zool. Bd. XV. 1865 p. 89.

3) Bei Peronia verruculata sind es namentlich die hinteren Rückenanhänge, die verästelt als Kiemen erscheinen. An den vorderen finden sich oft in Gruppen von 4—5 auf je einer breiten Papille schwarze Augen. Ich hatte sie schon aufgefunden und untersucht, ehe Semper's Mittheilung darüber mir bekannt wurde.

das nur, dass er sie nicht geprüft hat, denn die in grosser Menge vorhandenen Gefässlumina resp. venösen Sinus sind so gross (0,075 — 0,1 — 0,2 Mm.) zum Theil selbst makroscopisch, dass Semper, wenn er nur einen einzigen Flächenschnitt durch die Rückenhaut von Peronia verruculata gelegt hätte, sie sicher nicht würde übersehen haben. Wenn also die Behauptung Semper's (l. c. p. 484), dass die Rückenanhänge von P. verruculata „kaum Gefässe enthalten“ unrichtig ist, so will ich hinsichtlich der weiteren von ihm gemachten Angabe, dass diese Anhänge „fast ausschliesslich dichtgedrängte Gruppen von einzelligen Drüsen“ enthalten, meinen Widerspruch lediglich in die Form kleiden, dass es für die von mir untersuchten Exemplare der Per. verr. nicht zutrifft. Wenn aber wirklich bei anderen Arten auch einzellige Drüsen in grösserer Zahl sich finden sollten, so würde daraus doch nicht folgen, dass die Anhänge nicht als Kiemen fungiren können, so wenig wie das Vorhandensein von Leberschläuchen und Nesselsäcken in den Aeolidienpapillen deren Bedeutung als Kiemen in Frage stellt. Die verästelten Rückenanhänge der Peronien sind also einfach Fortsätze der Cutis, die einen centralen Gefässraum umschliessen und daher ebenso wie die Rückenanhänge der Aeolidien, Dorididen etc. als Kiemen anzusehen sind. Dafür spricht denn auch die directe Beobachtung des lebenden Thieres. Keferstein citirt (p. 89) eine Angabe von Ehrenberg, wonach die Rückenanhänge sich im Wasser baumartig ausbreiten bei geschlossenem Athemloche, während in der Luft die Büschel zu Tuberkeln sich zusammenziehen und das Athemloch weit offen steht. Ganz genau dieselbe Beobachtung hat später L. Vaillant[1]) an Onchidium celticum Cuv. gemacht. Vaillant hat auch das Gefässsystem untersucht und gefunden, dass sich das aus der Rückenhaut zum Herzen zurückkehrende Blut ansammelt in grossen Venen, die in zwei seitliche Sinus führen, welche in die Lungengefässe münden. Vaillant giebt ferner an, dass entgegen den Behauptungen mancher Autoren ein in Seewasser lebendes und unter Wasser gehaltenes Exemplar von Peronia da lebt „fort bien et ne peut cependant alors respirer que par la

1) L. Vaillant, Remarques anatomo-zoologiques sur l'Onchidium celticum Cuv. Compt. rend. Tom. LXXIII. 1871 p. 1172—1174. Von Semper übersehen. Vaillant kennt auch die Fussdrüse.

peau" (p. 1173). Die anatomischen wie die biologischen Beobachtungen erweisen somit als richtig das auch von L. Vaillant gewonnene Resultat: „La respiration, comme le démontrent l'anatomie et l'observation, se fait en réalité de deux manières: par la cavité dite pulmonaire et par la peau." Die von Ehrenberg wie von Vaillant gemachte Beobachtung, dass die Peronien das in der Luft weit geöffnete Athemloch unter Wasser schliessen, widerlegt die von Keferstein[1]) vertretene Annahme, dass man der Lunge der Peronien „auch die Fähigkeit, kiemenartig zu athmen, zuschreiben möchte."

Ist es somit sicher, dass die verästelten Rückenfortsätze der Peronien als Kiemen anzusehen sind, so hat man dabei doch nicht ausser Acht zu lassen, dass es die ganze Haut des Körpers ist, welche der Respiration vorsteht, nicht die Fortsätze derselben allein, und dass daher diese Respiration auch bei solchen Peronien existiren kann, bei denen die Rückenanhänge verkümmert sind oder fehlen. Ich erwähne das, weil Semper auf die Bedeutung der Rückenanhänge gegenüber der übrigen Haut besonderen Werth legt. Ich erinnere deshalb daran, dass zahlreiche marine Nacktschnecken aus den verschiedensten Gruppen des Systemes besondere Kiemen völlig entbehren, sodass nur die Körperhaut der Respiration vorsteht, abgesehen von etwaiger auch den übrigen zukommender innerer durch die Niere vermittelter Athmung. Man hat diese Formen als Dermatobranchia oder Pellibranchia im Systeme vereinen wollen, aber bei besserer Kenntniss ihrer Anatomie sich davon überzeugt, dass sie in verschiedene Abtheilungen des Systemes gehören. Es sind das z. B. Limapontia, Phylliroë und Elysia. Während die eben genannten aber alle relativ kleine Thiere sind, hat man neuerdings in der Gattung Pleuroleura Bgh. Nacktschnecken kennen gelernt, die in der Tiefe des Meeres lebend, den Peronien an Grösse nicht nachstehen und keine Spur von Kiemen besitzen. Die Pleuroleuren[2]) stehen den Pleurophyllidien nahe. Letztere besitzen bekanntlich an den Seiten, von den Seitenlamellen abgesehen, auch besondere Kiemenblättchen, die aber bei einigen, wie z. B. bei Pl. pallida Bgh. [3]) so sehr reducirt sind, dass ihre

1) cf. Bronn, Klassen und Ordnungen etc. Bd. III, 2 p. 1263.

2) cf R. Bergh, Malacologische Untersuchungen. In Semper: Reisen im Archipel der Philippinen. II. Theil. Bd. 2. Wiesbaden 1870 ff. p. 276.

3) cf. Bergh, Malacol. Unters. p. 264.

physiologische Bedeutung eine geringe sein muss gegenüber der durch die Haut vermittelten und bei den Pleuroleuren allein vorhandenen Respiration. So gut wie bei den Pleuroleuren kann auch bei den Peronien und speziell also auch den glatten die Respiration durch die Haut geschehen. Oder sollte etwa Semper annehmen, dass diese der „Kiemen“ entbehrenden marinen Nacktschnecken gar nicht athmeten? Das „Fressen von Sand“ kann jedenfalls auch den Peronien die Athmung nicht entbehrlich machen!

Uebrigens steht die Thatsache, dass Peronia amphibisch lebt auch in sofern nicht isolirt da, als zahlreiche Seeschnecken, ja selbst Nacktschnecken [1]) häufig längere Zeit, resp. während der Ebbe im Trockenen bleiben.

Mit den eben aus anatomischen und biologischen Verhältnissen abgeleiteten Resultaten stimmen in bemerkenswerther Weise die von v. Siebold und Pauly über die Respiration der Limnaeiden gewonnenen Erfahrungen überein. Durch C. Th. v. Siebold [2]), der die Wissenschaft schon mit so vielen werthvollen biologischen Beobachtungen bereichert hat, ist neuerdings auch die Frage nach der Respiration der Limnaeiden wesentlich gefördert worden, die dann durch eine von ihm gestellte und von Pauly [3]) gelöste Preisaufgabe im Wesentlichen ihren Abschluss gefunden haben dürfte. Indem ich an dieser Stelle nicht ausführlich auf das interessante Thema eingehen kann, beschränke ich mich darauf, eines der wichtigsten Resultate Pauly's mit dessen eigenen Worten hier anzuführen. „Die Limnaeen werden durch Absperren von der Luft nicht veranlasst, ihre Lunge als Kieme zu gebrauchen, sondern halten ihre Athemöffnung geschlossen und der ganze Respirationsprocess geht durch die Haut von statten, wozu deren anatomische Einrichtung ganz geeignet ist. Eine Limnaea stagnalis erhielt sich durch ausschliessliche Hautathmung 90 Tage. Es vermögen also die Limnaeen ihren

1) cf. Alder and Hancock, A Monograph of the British Nudibranchiate Mollusca. p 20. „Doris bilamellata is frequently found exposed on rocks left dry by the tide.“ u. a. Belege mehr.

2) v. Siebold, Ueber das Anpassungsvermögen der mit Lungen athmenden Süsswasser-Mollusken. Sitzungsber. der math.-phys. Classe d. kgl. bayr. Akad. d. Wissensch. zu München. Bd. V. 1875. p. 39—54.

3) A. Pauly, Ueber die Wasserathmung der Limnaeiden. München 1877.

gesammten Sauerstoffbedarf durch Hautathmung zu decken.“ Wie auffallend die von mir für die Peronien oben nachgewiesenen Verhältnisse der Respiration mit den bei den Limnaeen bestehenden übereinstimmen, springt ohne Weiteres in die Augen.

Wenn ich auch glaube, zuerst die Morphologie der Lunge bei den Lungenschnecken klar gestellt zu haben, so ist doch die von mir vorgetragene Auffassung, soweit sie sich auf Peronia bezieht, schon vor mir durch H. Milne Edwards [1]) vertreten worden. Dieser bemerkt darüber: „la poche décrite jusqu' ici sous le nom de poumon me paraît être un appareil dépurateur, comparable à la glande urinaire des autres Gastéropodes.“ Das ist also im Wesentlichen richtig und nur nach dem Folgenden etwas zu modificiren. Hätte Milne Edwards die Bedeutung von Peronia richtig gewürdigt, so würde schon er auf die von mir vertretenen Ansichten gekommen sein, denn er erkannte richtig, dass es sich in der Lunge der Lungenschnecken nicht um ein neues Organ handele, sondern um die besondere Verwendung eines schon bei den im Wasser lebenden Gastropoden vorhandenen Apparates. Es war nur nicht zutreffend, dass er glaubte es sei die Lunge aller Lungenschnecken eine umgewandelte Kiemenhöhle, wie das wohl für die Limnaeen und Cyclostomaceen etc. richtig ist, nicht aber für die Nephropneusten. Dass die Lunge der letzteren als ein modificirter Theil der Niere anzusehen, würde wenigstens für Peronia auch schon von Milne Edwards erkannt worden sein, wenn er nicht die Lungenathmung der Peronien überhaupt bezweifelt hätte.

Es konnte in der Systematik der Gastropoden kaum ein grösserer Missgriff gemacht werden, als der war, in erster Linie die Athemwerkzeuge zu berücksichtigen, deren Funktion doch ganz von den jeweiligen Lebensbedingungen abhängt. Die Pulmonata operculata sind längst nicht mehr zu den Pulmonaten gestellt, sind aber jetzt nicht einmal mehr als eigene kleine Unterordnung aufrecht zu erhalten, nachdem durch die Untersuchung des Nervensystemes erwiesen ist, dass die Helicinen, wie Troschel schon aus dem Baue der Radula erkannte, ihre nächsten Verwandten in den Neritaceen haben und weit von den Cyclostomaceen abstehen. Es müssen eben die verschiedenen

1) H. Milne Edwards, Leçons sur la physiologie et l'anatomie comparée. Tom. II. Paris 1857, p. 91.

luftathmenden Schnecken ihrem anatomischen Baue nach unter die kiementragenden eingereiht werden, und wenn man diess zugiebt, wird man sich auch kaum mehr gegen die Auflösung der Pulmonata sträuben können. Dass die beiden dahin gestellten Unterordnungen der Helicoideen und Limnoideen anatomisch weit von einander stehen, ist allgemein anerkannt und hat auch darin einen Ausdruck gefunden, dass sie von A. Schmidt unterschieden wurden als Pulmonata-stylommatophora und -basommatophora. Man könnte auf den Gedanken kommen, nach Auflösung der Ordnung der Pulmonata noch die Termini der Stylommatophoren und Basommatophoren beizubehalten. Das geht jedoch durchaus nicht an. Denn jene Termini sind nur dann bezeichnend, wenn man sich dabei auf die „Pulmonata“ beschränkt, absolut nicht mehr, wenn man die Gesammtmasse der Schnecken dabei in's Auge fasst. Denn auch unter den Arthrocochliden giebt es Basommatophoren in Menge, wie andererseits die Entwicklung von Augenstielen bei denselben eine sehr allgemeine Erscheinung ist. Andererseits sind zahlreiche „Opisthobranchien“: Basommatophoren. Die betreffenden beiden Termini sind daher nur so lange zutreffend, als man eine Ordnung der Pulmonata aufrecht erhält. Der Umstand, dass die Peronien, wenn sie im Wasser leben, das Athemloch schliessen, könnte nur dann in Einklang gebracht werden mit der Ansicht Sempers, wonach die Lunge der Peronien eine umgewandelte Kiemenhöhle wäre, wenn sich nachweisen liesse, dass die Peronien von luftathmenden Landpulmonaten zunächst abstammten. Ist dagegen meine Ansicht richtig, wonach die Peronien innerhalb der Nephropneusten die tiefste Stellung einnehmen, so ist es ohne weiteres klar, dass die Lunge derselben nicht eine umgewandelte Kiemenhöhle sein kann, denn dann müsste sie bei den Peronien, sobald sie unter Wasser leben, auch als Kiemenhöhle fungiren, und nicht geschlossen werden!

Die Beantwortung der Frage, welche Bedeutung der Lunge der Peronien und der Nephropneusten überhaupt in morphologischer Beziehung zukomme, richtet sich daher ganz nach der Stellung, die man Peronia im natürlichen Systeme wird zuweisen müssen. In biologischer Hinsicht ist es sicher, dass die Peronien eine amphibische Lebensweise führen, und in der Luft durch die Lunge athmen, während im Wasser die Haut- resp. auch Kiemenathmung das Respirationsbedürfniss deckt.

Der entgegenstehende Standpunkt Sempers ist also vollkommen unhaltbar. Die angeblichen auf die Kiemen der Peronien sich beziehenden Thatsachen sind falsch und die von Semper in Abrede gestellte amphibische Lebensweise derselben ist unbestreitbare Thatsache, wie ferner auch der Umstand, dass beim Leben im Wasser die Haut- und Kiemen-Respiration, beim Leben in der Luft die Lungenathmung eintritt. So weit wäre also meine Argumentation eine völlig berechtigte, und es wäre nun die Frage zu untersuchen, ob denn Sempers Widerspruch gegen meine Darstellung besser begründet sei hinsichtlich der Morphologie der Lunge. Ich werde, da ich in meinem Buche meine Untersuchungen über Lunge und Niere von Peronia und Veronicella nur andeuten konnte, zunächst eine genaue Beschreibung derselben geben, um daran dann die Discussion anzuschliessen.

Betrachtet man das Hinterende einer Peronia, so sieht man drei Oeffnungen dicht bei einander. Die vordere der zwei in der Medianlinie hinter dem Fuss gelegenen ist der After, die hinter ihm liegende grössere führt zu Lunge und Niere. Nach rechts von ihnen liegt die hintere Genitalöffnung, von der eine Flimmerrinne nach vorn hin geht wie bei den Steganobranchien. Oeffnet man vom Rücken her die Lunge, so sieht man die Lunge und in ihr die grosse Niere. Die letztere ist von einer dünnen Schicht der Wandung der Lunge überzogen, wie es Semper richtig angegeben. In der Niere erkennt man auf dem Querschnitte leicht ein grosses centrales Lumen, die Urinkammer. Die Ausmündung der Niere in die Lunge, also das Vorhandensein und Verhalten eines Urinleiters habe ich nicht erkennen können, so dass ich vermuthe, es öffne sich die Niere durch eine einfache Pore in die Lunge. Die Niere liegt quer von der einen zur anderen Seite an der oberen Wand der Lunge an. Die untere Wand der Lunge, der Boden derselben, ist von einer einfachen glatten Membran gebildet. Ebenso hat auch das zum Athemloch führende, in Falten gelegte Endstück der Lunge glatte Wände. Im Uebrigen aber ist die Lunge nach innen ringsum, und auch über die Niere hinweg, ausgekleidet mit einem schwammigen Netzwerk, der Spongiosa, wie ich es nennen will, dessen Bedeutung noch unklar ist. In dem groben dadurch gebildeten Netzwerke liegen nun namentlich nach rechts hin noch einige kleine warzenförmige Gebilde, die leicht zu über-

sehen sind, aber durch ihre gelbe Farbe sich von dem grauen Netzwerke der Spongiosa unterscheiden. Ich habe zwei solche Gebilde an dem grössten der von mir untersuchten Thiere ganz rechts in der Lunge sehr deutlich gesehen und keinen Zusammenhang zwischen ihnen und der Niere erkennen können, so dass ich sie für isolirte kleine Lappen der Niere halten muss. Wie sie nach aussen münden, habe ich nicht erkannt. Es bedürfen daher diese Theile, die man Nebennieren nennen kann, noch genauerer Untersuchung. So viel aber ist sicher, dass ihr Gewebe histologisch complet mit demjenigen der Niere übereinstimmt. Auf sie bezieht sich meine Angabe, dass ich in der Wand der Lunge Harnconcremente nachweisen konnte. Denn diese Theile der Niere ragen in die Maschen der Spongiosa hinein, von der nur ein feiner Ueberzug über sie hingeht. Dass in ihnen und in dem Haupttheile der Niere wirklich Harnconcremente da sind, ist, wie ich gleich näher zeigen werde, sicher, dagegen kann ich, da ich ihren Ausführgang nicht sah, die Annahme nicht mit Bestimmtheit zurückweisen, dass die Nebennieren doch irgendwie mit dem Haupttheile der Niere in Zusammenhang stehen. Da mir nicht genug Material zur Verfügung steht, um weitere Untersuchungen hierüber anstellen zu können, so muss ich diese Fragen noch offen lassen. Würde sich Semper's Opposition gegen diese Lücke gerichtet haben, so würde ich nur zu erwiedern haben, dass ich gar nicht, weder hier noch früher, den Anspruch darauf erhoben habe, die einzelnen Theile des Uropulmonalsystemes von Peronia und Veronicella mit jenen der übrigen Ichnopoden bis in's Detail zu vergleichen. Semper giebt an, dass die Niere der genannten beiden Nephropneustengattungen „beide Abschnitte“ erkennen lasse, was also wohl bedeuten soll, dass er einen ächten Urinleiter gesehen habe. Ich habe einen solchen nicht finden können, und es scheint mir danach wahrscheinlich, dass sich die Urinkammer direct in den Endabschnitt der Lunge öffne, wie ich es bei den Philomyciden fand. Jedenfalls geht aus den kurzen Angaben Semper's soviel hervor, dass er nicht etwa neben dem After oder sonst irgendwo ausserhalb der Lunge eine besondere Nierenpore entdeckt hat, sondern dass die Excrete der Niere durch das Athemloch entleert werden. Es bleibt daher abzuwarten, ob Semper entscheidende Thatsachen mittheilen wird, oder ob solche zu gewinnen erst späteren Untersuchungen vorbehalten bleibt. Die

Niere ist überhaupt das wenigst gut gekannte Organ der Ichnopoden und die Durchführung der Homologieen im Speziellen ist deshalb zur Zeit weder mir noch Semper möglich. In denjenigen beiden Punkten aber, in denen ich zu sicheren Resultaten gelangt zu sein glaube, und gegen welche gerade die Opposition Semper's sich richtet, muss ich, zumal nach erneuter Prüfung meiner Untersuchungen entschieden meine früheren Angaben aufrecht halten. Es betreffen diese einmal meine Behauptung, dass in den Nieren von Peronia und Veronicella sich massenhaft die wohlbekannten Harnconcremente fänden, andererseits die Lage des Athemloches. Ueber letzteren Punkt später. Bezüglich des ersteren Satzes muss ich zunächst die Vermuthung Semper's zurückweisen, als habe ich die in der Spongiosa der Lunge sich findenden Pigmentmassen für Harnconcremente gehalten. Die Pigmentmassen in der Spongiosa haben nichts mit jenen zu thun. Welche Bedeutung die Spongiosa habe, ist mir ganz unklar. Bei Arion, wo sie in Resten noch erhalten ist, fand ich in ihr einmal Concremente, die ganz an diejenigen der Niere erinnerten, sich aber wesentlich dadurch unterschieden, dass sie nicht in Secretionsbläschen lagen. Secretionsbläschen, die ich bei keinem Ichnopoden in der Niere vermisste, habe ich auch bei Peronia und anderen Nephropneusten nie in der Spongiosa gefunden, und es ist vor allem dieser Grund, der mich abhält, in der Spongiosa ein an der Nierenthätigkeit participirendes Element zu sehen. Nach meinen geringen Erfahrungen über die Niere der Steganobranchien möchte ich vermuthen, dass auch da nahe der Nierenpore in dem Endabschnitte der Urinkammer sich die Spongiosa finde.

Die Pigmentmassen sind bedeutend grösser als die Harnconcremente, bis zu 0,035 Mm. Bei Zusatz von verdünnter Kalilauge werden sie blass und lassen eine Zusammensetzung aus kleinen Kugeln erkennen. Die Harnconcremente dagegen erleiden durch Kalizusatz kaum eine bemerkenswerthe Veränderung. Die Beschaffenheit der Nierenzellen ist folgende. Die Zellen sind 0,021 Mm. lang und 0,01 Mm. breit. Im Innern enthalten die Nierenzellen mehr oder minder rundliche Vacuolen, die Secretionsbläschen. Diese nehmen den grössten Theil der ganzen Zelle ein; an einer grossen isolirten Zelle betrug ihr grösster Durchmesser 0,017 Mm. Durch die Ausdehnung des Secretionsbläschens wird, namentlich an den Seiten, die Masse des Zell-

portoplasma oft auf eine ganz feine Membran reducirt. In derjenigen Partie des Zellprotoplasma, welche die grösste Ausdehnung hat, liegt der runde Kern, dessen Grösse 0,0035—0,005 Mm. beträgt. Im Innern der Secretionsbläschen finden sich die Concremente, deren Grösse meist zwischen 0,0035 — 0,007 Mm. schwankt. Nur sehr wenige Zellen scheinen keine Concremente zu enthalten, es werden wohl solche sein, die sie unlängst entleert haben. Die Zahl der Concremente in einem Secretionsbläschen variirt meist zwischen 1—4 oder mehr, die dann von ungleicher Grösse sind. Sie sind stark lichtbrechend aber nicht gefärbt, wie es bei Arion u. a. Nephropneusten die Regel ist. Daher mag es denn auch kommen, dass Semper sie übersehen hat. Die Angabe Semper's: „in der Mehrzahl der Fälle fehlen bei Vaginulus und Onchidium sicherlich die bei den Heliceen so charakteristischen Harnconcremente," ist für beide Gattungen vollkommen unrichtig. Die von mir beschriebenen histologischen Verhältnisse sind auch an Thieren, die lange in Spiritus gelegen haben, bei einiger Sorgfalt der Untersuchung leicht zu erkennen, vorausgesetzt, dass man nicht zu schwache Systeme benutzt, was Semper gethan zu haben scheint. Ich werde später noch hierfür entsprechende Abbildungen geben. Damit schliessen sich denn Peronia und Vaginulus ganz allen anderen Nephropneusten und Ichnopoden überhaupt an, zu denen sie nach Semper's Angaben in einem kaum zu verstehenden Gegensazte stünden. Meine kurzen, früher über die Histologie der Niere gemachten Angaben sind daher vollkommen richtig. Bezüglich des anderen ebenso unverdienten Tadels, den Semper geäussert, der Lage der Nierenöffnung bei den Phanerobranchien muss ich, wie aus dem Folgenden hervorgehen dürfte, gleichfalls meine früher gemachten Aussagen in vollem Umfange aufrecht erhalten.

Meine Angabe, es entspreche die Lungenöffnung oder das Pneumostom der Peronien in ihrer Lage genau derjenigen der Nierenpore der „Opisthobranchien" und speciell der Phanerobranchien und Ascoglossen, erklärt Semper (l. c. p. 485) für eine „schwerwiegende Unrichtigkeit." Dass sie in Wahrheit vollkommen richtig ist, werden die im Folgenden mitgetheilten Thatsachen darthun. Die ersten ausgedehnten Untersuchungen über die Niere der Phanerobranchien ver-

dankt man A. Hancock[1]), der sie genauer untersucht hat bei den Gattungen: Tritonia, Aeolidia, Fiona, Janus (Antiopa A. und H.), Bornella (und Dendronotus), Scyllaea, Doris, Doriopsis, Hexabranchus, Plokamophorus. Bezüglich der Lage der Nierenpore bemerkte Hancock[2]): **„this orifice is invariably associated with the anus.“** Das war für die von ihm untersuchten Gattungen vollkommen richtig, mit der Einschränkung nur, dass bei der Gattung Janus Ver., wo der Anus median auf dem Rücken liegt, die Nierenpore zwar auch auf dem Rücken, aber nicht dicht neben ihm liegt, sondern am rechten Rande des Rückens, wogegen die Genitalöffnung weiter vorne an der rechten Seite des Körpers sich befindet. Bergh[3]), der durch zahlreiche Untersuchungen die Summe der Beobachtungen bedeutend gesteigert hat, lieferte sehr viele Bestätigungen für jenen Satz Hancocks, zeigte jedoch, dass er in dieser allgemeinen Fassung nicht ganz richtig sei, da es auch Gattungen gebe, bei denen die Nierenpore nicht unmittelbar am Anus liege, sondern zwischen ihm und der Genitalöffnung, bald jener, bald dieser mehr genähert. Es sind das die Pleurophyllidiaden nebst den ihnen nahe stehenden Pleuroleuren, sowie einige Gattungen von Aeolidiaden. So namentlich die Gattung Glaucus, so auch Janus, Aeolidia und Coryphella. Bei letzterer Gattung liegt bei Cor. salmonacea Couth. die Nierenpore zwischen After und Genitalöffnung, aber näher bei der letzteren, wogegen sie bei Cor. athadona Bgh. dicht am After liegt. Solche innerhalb einer Gattung sich findenden Schwankungen in der Lage der Nierenpore zeigen, dass es sich dabei nicht um irgendwie bedeutungsvolle Differenzen handelt. Die Nierenpore schwankt eben in ihrer Lage zwischen dem After und der vor diesem gelegenen Genitalöffnung, in weitaus den meisten Fällen aber liegt sie dicht am Anus an. Letzteres ist der Fall bei den Tethyden, Tritoniaden,

---

1) A. Hancock, an verschiedenen Stellen, aber übersichtlich zusammengestellt in dessen Abhandlung: „On the Structure and Homologies of the Renal Organ in the Nudibranchiate Mollusks. Transact. of the Linn. Soc. Vol. XXIV. 1864 p. 511—530. Pl. 54—59.

2) Alder u. Hancock l. c. p. 16.

3) R. Bergh, Anatomiske Bidrag til kundskab om Aeolidierne. Kjöbenhavn 1864. (A. d. k. danske Vidensk. Selsk. Skrifter. V. Raekke 7. Bd) p. 45—47.

Scyllaeiden, Bornelliden, Heroiden, Phylliroiden, Dorididen, Doriopsiden, Phyllidien, und den meisten Aeolidiaden.

Hinsichtlich der Lage der Nierenpore bei den Ascoglossen ist erst wenig bekannt, doch liegt auch da die Nierenpore nahe am After. So nach Bergh [1]) bei den Plakobranchiden und den Elysiaden (bei Tridachia Desh.). Bei Elysia ist sie von Souleyet [2]) gesehen. Die gleiche Lage hat die Nierenpore bei den Hermaeaden, wo sie durch Trinchese aufgefunden wurde bei der Gattung Ercolania [3]) Trinch. (= Stiliger Ehrenb.?) und bei Hermaea [4]). Bei den Elysiaden, Plakobranchiden, Phyllobranchiden und Hermaeaden ist diejenige Partie der Rückenhaut, welche über der Niere und dem Pericardium liegt, mehr oder minder stark vorgewölbt, wodurch der sog. „Pericardialhöcker“ gebildet wird. Rechts von ihm liegt der Anus, und dicht hinter diesem die Nierenpore. Diese Lage der Nierenpore dicht am Pericardium hat Semper zu der unrichtigen Behauptung verleitet, dass bei allen Phanerobranchien und Ascoglossen die Nierenpore „in der Nähe des Herzbeutels“ liege. Das ist früher nie behauptet worden und auch offenbar nicht richtig. Zwischen Pericardium und Nierenpore lässt sich keine irgendwie constante Beziehung nachweisen. Das Herz behält seine ungefähr mediale Lagerung am Rücken mit nach hinten gerichtetem Vorhofe bei, mag nun die Nierenpore hinter dem Pericardium liegen oder vor ihm [5]), mag sie auf dem Rücken liegen oder an der Seite des Körpers, nahe am Kopfe oder am Hinterende des Thieres in der Medianlinie unter dem Mantelgebräme. Eben so unrichtig wie diese Ansicht Semper's von der Beziehung der Nierenpore zum Pericardium sind auch seine speciellen Angaben.

Auf pag. 486 wird mir eine Belehrung zu Theil, die desshalb von ganz besonderem Interesse ist, weil sie in einem einzigen kurzen Satze nicht weniger als vier starke Fehler enthält. Dieser merkwürdige Satz lautet: „so z. B. liegt sie“

1) Bergh, Mal. Unters. p. 154 u. 193.

2) Souleyet, Mém. s. l. genre Actéon d'Oken. Journ. de Conch. Tom. I. Paris 1850 p. 9 ff. u. Pl. II.

3) S. Trinchese, In Annali del Museo civico di stor. nat. di Genova p. p. G. Doria. Vol. II. 1872. p. 86.

4) Trinchese, Anatomia della Hermaea dendritica A. e. H. Bologna 1877 (4). p. 8.

5) Janus, Proctonotus und Stiliger.

(die Nierenpore) „bei den echten Aeolidien (Cratena, Flabellina etc.) unter dem zweiten Papillenkissen.“ Nicht zu verantworten ist zunächst die Behauptung, dass bei Flabellina die Nierenpore unter dem zweiten Papillenkissen liege. Es ist das an und für sich nicht unwahrscheinlich, aber es lässt sich darüber nichts sagen, weil von Flabellina noch gar nichts über die Nierenpore bekannt ist[1]). Wie Semper dazu gekommen, trotzdem gerade Flabellina anzuführen, wird sich uns bald zeigen. Unrichtig ist es sodann, wenn dabei die Existenz von „Fusskissen“ oder „Fussgestellen“ als ein allen ächten Aeolidien zukommendes Merkmal angenommen wird. Bei sehr vielen Aeolidien stehen die Papillen einfach in Querreihen, ohne dass Fusskissen existirten und so ist es z. B. gerade auch bei der Gattung Aeolidia. Drittens ist es nicht richtig, dass die Gattung Flabellina zu den typischen Aeolidiaden gestellt wird. Unter den der Gattung Aeolidia äusserlich ähnlichen Gattungen können nur diejenigen als die mehr typischen Aeolidiaden anerkannt werden, die mit ihr auch in der Einreihigkeit der Radulazahnplatten übereinstimmen. Die Flabellinen dagegen haben drei Reihen Zahnplatten auf der Radula, sie stimmen darin mit den Calmen und Coryphellen überein, nicht aber mit der Gattung Aeolidia und den ihr nächst verwandten Gattungen. Schliesslich ist auch die Behauptung, dass die Nierenpore bei den ächten Aeolidien unter dem zweiten Papillenkissen (resp. Papillenreihe) liege vollkommen verkehrt, denn z. B. bei der typischen Gattung Aeolidia (Cuv.) Bgh.[2]) liegt sie zwischen der achten und neunten Papillenreihe, bei Phestilla Bgh. unter dem siebenten Papillenkissen. Unter dem zweiten liegt sie bei Cratena, Facelina, Pteraeolidia und Calma.

Ich könnte mich damit begnügen, die Irrigkeit der Angaben Semper's constatirt zu haben, will jedoch auch noch zeigen, wie er dazu gekommen, weil dieser Umstand einen zu instructiven Beleg abgiebt für die Art, wie mein Kritiker bei seiner Recension zu Werke gegangen. Man legt sich unwillkürlich die

---

1) cf. darüber Bergh, Neue Beiträge zur Kenntniss der Aeolidiaden. III. 1876. (A. d. Verh. d. k. k. zool.-botan. Ges. in Wien Jahrg. 1875 sep. abgedruckt) p. 17—21.

2) cf. Bergh, Neue Beiträge zur Kenntniss der Aeolidiaden I. (cf. l. c. Jahrgang 1873). Wien 1874 p. 22.

Frage vor, wie kommt Semper dazu, gerade Flabellina als Beispiel zu wählen, sowohl für die typischen Aeolidien, zu denen sie ja nicht gehört, wie auch für die Lage der Nierenpore, die von Flabellina gar nicht bekannt ist. Die Antwort ergiebt sich in folgender Weise. In dem Semper'schen Reisewerke sind bekanntlich die Nudibranchien von Bergh bearbeitet, der in dem 1870 erschienenen ersten Hefte der „Malacologischen Untersuchungen" die Aeolidien, von denen nur ein geringes Material vorlag, behandelt hat. Es beziehen sich diese Untersuchungen nur auf drei Gattungen, von denen für die hier in Frage kommenden Verhältnisse eine (Caecinella Bgh.) kein besonderes Interesse darbot, weil von ihr die Lage der Nierenpore nicht bekannt ist. Die anderen beiden sind die Gattungen Cratena und Flabellina, just jene beiden Genera deren Namen allein in jenem oben citirten Satze Semper's vorkommen. Die Gattung Flabellina nun hat in den letzten Jahren eigenthümliche Schicksale durchgemacht. Die Behandlung der Gattung durch Bergh bezog sich nur auf eine, noch dazu neue Form, welche Bergh als eine neue Art: Flabellina Semperi Bgh. beschrieb. Nachdem jedoch im Jahre 1874 Trinchese die Mundwerkzeuge der Calmen und Flabellinen beschrieben und gezeigt hatte, dass diese Gattungen drei Reihen von Zahnplatten auf der Radula [1]) tragen, und Bergh im folgenden Jahre die Untersuchungen Trinchese's bestätigt hatte, wurde es klar, dass jene von Bergh zu den Flabellinen gestellte neue Species gar nicht zu diesen gehöre, sondern eine neue Gattung bilden müsse. Die Flabellina Semperi Bgh. ist seitdem [2]) der Typus der Gattung Pteraeolidia Bgh., einer Gattung die Flabellina durchaus nicht nahe steht, indem wie Bergh hervorhebt, diese beiden Genera „sehr verschieden" sind. Die Anführung der Gattung Flabellina in dem citirten Satze Semper's zeigt, dass er damit die Flabellina Semperi Bgh. olim. also: Pteraeolidia Semperi Bgh. gemeint hat. So erklärt sich ein Theil der in jenem Satze enthaltenen Fehler, welche zugleich darthun, dass Semper sich nicht die Mühe ge-

1) Ich benutze die Gelegenheit, einen Irrthum zu berichtigen, in den ich durch eine nicht hinreichend genaue Literaturangabe gefallen. Doto schliesst sich auch noch der Radula den Dendronotiden an, nicht aber Galvina etc., wie ich in meinem Buche (p. 177) meinte.

2) cf. Bergh, Neue Beiträge etc. III. l. c. p. 22.

nommen, sich mit den bei den übrigen Aeolidien und speciell bei der Gattung Aeolidia bestehenden Verhältnissen bekannt zu machen. Semper hat, das geht aus dem Charakter der besprochenen Fehler klar hervor und er wird es nicht in Abrede stellen können, bei Abfassung seiner Kritik einfach das erste Heft der Bergh'schen Malacologischen Untersuchungen aufgeschlagen und nachgesehen, was da über die Lage der Nierenpore zu finden. Er hat dann das Ergebniss in jenen Satz aufgenommen, das gänzliche Unterlassen weiterer Nachforschungen durch ein angehängtes „etc." verdeckt und ohne weiteres jene zwei Angaben Bergh's auf die anderen Aeolidien übertragen. Mit welchem Erfolge —, das thun die eben angeführten Thatsachen hinreichend dar!

Charakteristisch für Semper's Kenntnisse in Bezug auf die Anatomie der Ichnopoden ist auch der folgende Passus. Semper bemerkt, dass „nur bei den Doriden und einigen anderen Familien" die Nierenpore nebst dem After in oder doch sehr nahe an der Mittellinie am hinteren Ende des Körpers gelegen sei. „Aber auch hier nimmt sie thatsächlich meist eine andere Lage ein als bei Onchidium; bei dieser Gattung liegt sie hinter dem After an der Unterseite des Mantels, in der Furche zwischen diesem und der Fussspitze; bei den Doriden liegt sie mit dem After zusammen auf der Rückenfläche des Mantels. In der Mehrzahl der Fälle ist also, ganz im Gegensatz zu Jhering's Behauptung keine Uebereinstimmung in der Lage der Nierenpore bei Onchidien und den übrigen Opisthobranchien vorhanden; und wo sie annähernd wie bei den Doriden stattzufinden scheint, ist sie keinesfalls so genau, wie Jhering meint."

Die Familien, welche hierbei in Betracht kommen, sind die Dorididae Bgh., die Onchidorididae Ad., Triopidae Ad., Corambidae Bgh., Doriopsidae Bgh. und Phyllidiadae Bgh. Bei den drei erstgenannten von diesen sowie bei den Doriopsen liegt der Anus auf dem Rücken, ziemlich weit nach hinten. Wo die Nierenpore gesehen ist, liegt sie dicht neben dem After. Bei den Corambiden dagegen liegt der After ganz wie bei Peronia unter dem Mantelrande zwischen ihm und der Fussspitze in der Medianlinie. Es ist kaum zu bezweifeln, dass die Nierenpore auch da neben dem Anus liegen werde, doch ist darüber noch nichts bekannt, wie denn leider diese hochinteressanten Formen noch sehr unvollkommen bekannt sind. Indessen sind die Coramben

nicht die einzigen, welche in Bezug auf die Lagerung der bezeichneten Theile mit den Peronien übereinstimmen. Von den Phyllidiaden haben die Gattungen Phyllidia (Cuv.) Bgh., Phylidiella Bgh. und Phyllidiopsis Bgh. den After und daneben die Nierenpore auf dem Rücken gelegen. Bei der Gattung Fryeria Gray dagegen liegt er „nicht an dem Rücken, sondern unter dem Rückengebräme zwischen diesem und dem Fusse“ [1]) ganz wie bei den Peronien, ja noch mehr, die Nierenpore liegt hier „an der Wurzel der Rectalröhre rechts.“

Die Anführung dieser Thatsachen genügt zur Beleuchtung der Semper'schen Argumentation. Ich muss aber noch eine irrige Auffassung derselben zurückweisen. Wenn ich sagte, die Nierenpore (das Pneumostom) von Peronia stimme in ihrer Lagerung mit derjenigen der übrigen Opisthobranchien überein, so glaubte ich allerdings nicht nöthig zu haben, dabei erst noch daran zu erinnern, dass bei Doris Anus und Nierenpore eine ganz andere Lage am Körper einnehmen als bei Aeolidia. Meine Angabe, die von dem mit der Literatur Vertrauten nicht missverstanden werden konnte, bezog sich vielmehr nur auf die relative Lagerung der Nierenpore zum Anus, bezüglich deren ich ebenso wie Bergh die Richtigkeit des nur wenig zu modificirenden oben citirten Satzes von Hancock zu bestätigen hatte. Es ist nicht meine Schuld, dass mit den in Rede stehenden Verhältnissen und mit der einschlägigen Literatur Semper zu ungenügend vertraut ist; die von ihm gegen mich erhobenen Beschuldigungen sind, wie aus dem Vorausgehenden klar geworden sein wird, grundlos.

Die Lage der Nierenpore ist an diejenige des Afters gebunden. In bei weitem den meisten Fällen liegt bei den Phanerobranchien und Ascoglossen die Nierenpore dicht am After resp. an der Analpapille. Nur bei einigen Gattungen der Aeolidiaden und bei den Pleurophyllidien und Pleuroleuren liegt die Nierenpore in einiger Entfernung vom Anus, zwischen ihm und der Genitalöffnung. Die Stelle, wo die Nierenpore liegt, hängt von der Lage des Afters ab; liegt dieser auf dem Rücken, so findet man sie ebenda, sie liegt an der Seite, wenn der After sich da

---

1) cf. z. B.: Bergh, „Neue Beiträge zur Kenntniss der Phyllidiaden.“ Verh. der k. k. zool.-botan. Gesellschaft in Wien. Jahrgang 1875. p. 9 u. 12 des Sep.-Abdr.

befindet und unter dem Mantelrande zwischen ihm und dem Fusse wenn, wie bei den Fryerien, der After dort anzutreffen ist. Da nun bei Peronia, wie Semper selbst p. 486 sagt, die Nierenpore „hinter dem After“ liegt, so ist eben meine Behauptung vollständig richtig, und nicht „vollständig falsch“, sodass die „schwer wiegende Unrichtigkeit“ ihren Grund nur in Sempers unzureichenden Kenntnissen von den bei den Phanerobranchien obwaltenden anatomischen Verhältnissen findet. Hätte ich nicht Gründe gehabt, den Umfang meines Buches nicht grösser werden zu lassen, so würde ich mich über diesen Punkt wie über viele andere weitläufiger ausgelassen haben. Dass vollkommen richtige Aussagen mir als Fehler ausgelegt werden würden, habe ich freilich nicht erwartet!

Die kurzen, in meinem citirten Werke über die Niere der Peronien gemachten Angaben lassen allerdings schwer meine Ansichten erkennen, die aber nach der oben gegebenen Schilderung leichter zu discutiren sein werden. Die „Lunge,“ in der auch ich nie Concremente gesehen habe, halte ich nicht für „die Niere“, sondern für deren erweiterten und modificirten Endabschnitt, mag er nun zu deuten sein als Urinleiter, oder als Endtheil der Urinkammer. Dass die Lunge, wie Semper meine Ansicht ausdrückt, eine umgewandelte Niere sei, ist nicht meine Meinung. Nicht die Niere, sondern ihr ausführender Endabschnitt ist durch Vergrösserung und anderweitige Veränderungen in die Lunge umgewandelt. Die eigentliche Niere ist dabei nicht verändert. Gegen diese Annahme richtet (p. 485) Semper den offenbar begründeten Einwurf, dass dann zu erklären bliebe, wie es komme, dass bei den meisten Nephropneusten neben resp. in der Lunge sich noch ein besonderer Urinleiter finde. Ich muss dagegen bemerken, dass der letztere aller Wahrscheinlichkeit nach eine erst innerhalb der Nephropneusten erworbene Bildung darstellt. Bei Peronia und Veronicella wurde weder von mir noch von früheren Beobachtern ein besonderer Urinleiter aufgefunden, so dass zu vermuthen ist, es öffne sich die Niere in die Lunge durch eine einfache bisher übersehene Oeffnung. Es bleibt aber die ausführliche Mittheilung Sempers abzuwarten, da es scheint, als habe er einen besonderen von der Urinkammer ausgehenden Urinleiter gesehen. Sollte das jedoch nicht der Fall sein, so würden sich darin die genannten Gattungen ebenso verhalten wie die Philomyceen und wie (wahr-

scheinlich auch) die Triboniophoren. Bei den Philomycen fehlt sicher ein Urinleiter. Es öffnet sich vielmehr die Urinkammer der Niere dicht am Athemloche in die Lunge in Form eines einfachen Loches. Bei Triboniophorus scheint es nach den Darstellungen von Keferstein und Bergh ebenso zu sein. Meiner Ansicht, dass der Urinleiter der Heliceen ein erst von ihnen erworbenes Organ darstelle, würde daher nichts im Wege stehen, sobald man die, von Semper freilich in Abrede gestellte, Grundlage meiner Ansichten über die Phylogenie der Nephropneusten zugiebt, wonach die ebenbesprochenen Gattungen die niedersten unter den Nephropneusten wären.

Wenn Semper hinsichtlich der Niere einen Gegensatz anzunehmen scheint zwischen den Doriden [1]) und den „einfacheren" Phanerobranchien, so würde das nicht zutreffen, da nach Hancock's schönen Untersuchungen sie ganz wie bei allen [2]) anderen Phanerobranchien eine verästelte die Eingeweidemasse umspinnende Drüse darstellt. Richtig, und von mir daher nie bestritten, ist, dass die Niere von Peronia mit dem bezeichneten Typus der Phanerobranchien nicht direct verglichen werden kann. Es sind auch darin, wie bezüglich des Geschlechtsapparates, die Steganobranchien, bei denen man sich nach Vergleichungspunkten nicht vergebens umzusehen hat.

Anlässlich der eben besprochenen Stelle habe ich noch einen argen Fehler Semper's zu berichtigen. Er giebt dort an, dass unter den Phanerobranchien es eigentlich nur die echten Doriden seien, die einigermassen mit den Onchidiaceen in Bezug auf den Bau der Geschlechtsorgane stimmen. Im Allgemeinen findet sich hinsichtlich des Genitalapparates unter den Phanerobranchien eine so grosse Uebereinstimmung, dass

1) Die betreffende Partie (p. 487) ist nicht klar. Es scheint danach, als nehme Semper an, die Doriden könnten auch hinsichtlich der Niere eher mit den Onchidiaceen verglichen werden als die „einfacheren Phanerobranchien."

2) Abgesehen nur von den Phylliroiden. Nach Gegenbaur (Icones zootomicae v. J. V. Carus. I. 1857. Taf. XXI. fig. 9) wäre die Niere von Polycera quadrilineata ebenso gebaut. Es sind jedoch die verästelten Zweige wohl nur übersehen, was sehr leicht passiren kann. Nach Alder und Hancock (Monograph. etc. Art. Polycera) ist das renal organ von Polycera Lessonii: „copiously supplied with vessels; the margins have a dendritic appearance."

es ziemlich gefahrlos wäre, ohne besondere Kenntniss davon, diese Verhältnisse auf irgend eine beliebige Gattung zu übertragen. Nur mit den Doriden und zwei ihnen nahe stehenden Familien (Doriopsen und Phyllidien) geht das nicht an, denn sie weichen von allen anderen in so auffallender Weise ab, dass bis jetzt ein Verständniss dafür vollkommen fehlt. Während nämlich bei jenen anderen (Aeolidien etc.) im Wesentlichen dieselben Theile sich vorfinden, wie bei den Nephropneusten, weichen die Doriden in merkwürdiger Weise von ihnen ab. Es treten nämlich bei ihnen in das Receptaculum seminis (Spermatotheka aut.) zwei Gänge ein, statt eines. Der Zwitterdrüsengang spaltet sich in drei Gänge (statt in zwei), von denen aber zwei öfters noch eine kurze Strecke weit vereint sind. Der eine davon, dem die Vesicula seminalis ansitzt, führt in's Receptaculum semis, aus dem dann die Vagina entspringt, der andere in die Schleimdrüse resp. den Uterus und der dritte als Vas deferens zum Penis. Hätte Semper von diesen seit 25 Jahren [1]) genau bekannten Verhältnissen Kunde gehabt, so hätte er das Gegentheil von dem sagen müssen, was er angegeben. Durch zahlreiche Untersuchungen von Hancock und Bergh, die ich vollkommen bestätigen muss, sind die eben angeführten Thatsachen durchaus sichergestellt. Was noch fehlt, ist nur das morphologische Verständniss, die Möglichkeit, den bei den Doriden angetroffenen Typus des Genitalapparates mit dem bei den Aeolidien etc. bestehenden zu vergleichen. Ich muss in dieser Beziehung auf meine Abhandlung „zur Anatomie der Ichnopoden“ hinweisen, in der ich den Versuch machen werde, die vergleichende Anatomie des Genitalapparates der gesammten Ichnopoden zu bearbeiten. Hier möchte ich einstweilen nur darauf hinweisen, dass obwohl ich bezüglich des Genitalapparates von Peronia die Angaben Semper's bestätigen kann, ich doch Gründe habe, die Homologie der Flimmerrinne von Peronia mit derjenigen der Steganobranchien für sicher zu halten. — Hier sei nur bemerkt, dass ich aus dem Baue und der Lagerung des Vas deferens schliesse, dass es ein vom Grunde der Flimmerrinne abgeschnürtes Gefäss darstellt. Damit ist denn die Flimmerrinne bedeutungslos geworden, was sie in der That bei Peronia

1) cf. A. Hancock and D. Embleton, On the anatomy of Doris. Philos. Transact. 1852 p. 216 ff. Pl. XIV. u. XV.

ist, und es kann wenig überraschen, dass sie bei Vaginulus verschwunden ist. In der Ontogenie wird sie aber auch bei Vaginulus nicht fehlen [1]), wie diese auch für die Peronien erst den vollen Beweis für die Richtigkeit meiner Ansicht geben wird. Nur auf diese Weise ist es möglich, für die Existenz einer nutzlosen Flimmerrinne ein Verständniss zu gewinnen, worauf Semper, der die Peronien von beschalten Heliceen ableiten will, vollständig verzichten muss.

Werfen wir nun einen kurzen Rückblick auf die Verhältnisse der Athmung der Nephropneusten. Hinsichtlich der morphologischen Auffassung der Lunge stehen einander zwei Ansichten gegenüber. Nach der einen von Semper vertretenen, wäre die Lunge der Helicoideen eine umgewandelte Kiemenhöhle, während sie meiner Meinung nach hervorgegangen ist aus dem Endabschnitte der Niere. Nach der Ansicht Semper's wären die Peronien luftathmende Lungenschnecken, die von beschalten auf dem Lande lebenden Lungenschnecken abstammen und sekundär ihre Schale verloren hätten, nach meiner Darstellung sind die Peronien amphibisch lebende Nacktschnecken, die marinen Nacktschnecken nahestehen und deren Lunge hervorgegangen ist aus dem Endabschnitte der Niere. Sicher ist nach den oben mitgetheilten Beobachtungen, dass meine Darstellung von der amphibischen Lebensweise und der Lungen- und Hautathmung der Peronien richtig ist. v. Siebold hat (l. c. p. 51) die Ansichten von Bronn und Rütimeyer besprochen, wonach der progressive Entwicklungsgang zur Anpassung an das Landleben und die Luftathmung führe, nicht umgekehrt. Ohne die in diesen Sätzen enthaltene Wahrheit zu verkennen, hat Siebold nur bezüglich der Athmung dieselben modificiren müssen. Indem man v. Siebold's Ansicht sicher nur wird beipflichten müssen, bleibt darum doch immerhin von den Ansichten der genannten Forscher das bestehen, dass in den meisten Fällen die Anpassung in der bezeichneten Weise gegangen sein wird. Wenn man daher innerhalb einer vielgestaltigen Gruppe von luftathmenden Landthieren eine Familie von marinen Thieren findet, bei denen Luftathmung und Hautathmung sich ablösen, so ist es an und für sich wahrscheinlicher, dass man es mit Seethieren zu thun hat, die im Begriffe stehen, sich dem Leben auf dem

1) Ich vermuthe das Gleiche für die Limnaeen.

Lande anzupassen, als dass das Verhältniss das umgekehrte sei. Bewiesen ist selbstverständlich durch diese biologischen Momente gar nichts, aber sie fallen in's Gewicht, wenn sich zeigt, dass ihrer anatomischen Beschaffenheit nach die betreffenden Thiere, hier also die Peronien innerhalb der ganzen Ordnung am tiefsten stehen und dass gerade sie die meisten Beziehungspunkte zu den in Frage kommenden marinen Formen darbieten. Die Richtigkeit der letzteren Angabe wird, wie ich denke, aus dem Folgenden hervorgehen, wodurch zugleich dargethan wird, dass für die Ansicht Semper's gar keine stichhaltigen Beweise sich anführen lassen. In Bezug auf die morphologische Deutung der Lunge steht es so, dass nur dann dieselbe als eine umgewandelte Kiemenhöhle in Anspruch genommen werden kann, wenn Semper's Annahme richtig ist, wonach die Peronien von schalentragenden Lungenschnecken abstammen. Ist dem aber nicht so, lässt sich nachweisen, dass die Peronien sehr viele Beziehungen zu den nackten marinen Ichnopoden bieten, und dass sie innerhalb der Nephropneusten die niederste Stellung einnehmen, dann kann unmöglich die Lunge derselben eine umgewandelte Kiemenhöhle sein. Denn wenn auch der Mangel einer Kieme in der Kiemenhöhle noch nicht dagegen spräche, so geschähe das unzweifelhaft durch die Thatsache, dass beim Leben im Wasser die vermeinte Kiemenhöhle nicht zur Athmung verwendet, sondern fest verschlossen wird. Nach meiner Meinung ist die eigenthümliche Lunge von Peronia ein besonderes die Lunge der Heliceen vorbereitendes Organ; nach der Ansicht Semper's wäre sie eine zur Lunge gewordene Kiemenhöhle, indem er annimmt, es habe sich die Kiemenhöhle der Steganobranchien zur Lunge der Heliceen umgebildet, und von diesen stammen dann unter Verlust der Schale und secundärer Rückerwerbung der Opisthobranchie die Peronien, bei denen sich dann wunderbarer Weise mit einenmal wieder ein den Steganobranchien eigenthümliches, den Heliceen fehlendes Organ einstellt, die Flimmerrinne, für deren Auftreten von Semper keine Erklärung gegeben werden kann.

Einer besonderen Besprechung bedarf Semper's Hypothese von der erworbenen Opisthobranchie der Peronien. Alle schalentragenden Heliceen sind, soweit bis jetzt bekannt, prosobranch, wogegen die marinen Ichnopoden fast alle opisthobranch sind. Die einzige marine Nephropneuste, Peronia ist nun gleich-

falls opisthobranch, und ich kann darin nur eines jener vielen Momente sehen, durch welche Peronia sich an die übrigen marinen Opisthobranchien anschliesst. Semper dagegen sucht dieses wichtige Argument abzuschwächen durch folgende Betrachtung. Er meint auf die Opisthobranchie von Peronia deshalb keinen Werth legen zu können, weil daran nur die Lage der Lunge Schuld sei. Die von Semper selbst zugegebene Thatsache, dass Veronicella und Limax gleichfalls opisthobranch sind, wiewohl die Lage der Lunge und des Athemloches eine ganz andere, weit nach vorne gerückte ist, scheint mir diese Vermuthung auszuschliessen. Auch ist Semper's Annahme, dass bei den Lageveränderungen der Lunge das Herz doch immer vorne liegen bleibe, gerade für Peronia unrichtig. Jedenfalls steht fest, dass alle niederen Ichnopoden opisthobranch sind, die höheren aber, durch Uebergangsformen vermittelt, prosobranch. Das natürlichere scheint daher doch wohl die Ableitung der opisthobranchen Nephropneusten von Opisthobranchien und wenn Semper gerade umgekehrt die Opisthobranchie der Peronien für eine erworbene hält, so bedürfte es anderer Gründe als der ist, welchen er geltend gemacht, und auf den ich weiterhin noch zurückkomme. Wenn es richtig ist, wie ich es nachweisen zu können glaube, dass die Betrachtung eines jeden Organsystemes der Nephropneusten, mag man sich nun an das Nerven- und das Uropulmonalsystem halten oder an die Muskulatur oder die Tentakeln, immer die Peronien, die Veronicellen und die ihnen nächststehenden nackten Helicoideen als die tiefststehenden erweist, so hat man kein Recht, solche Charaktere, in welchen die genannten Formen mit den marinen opisthobranchen Ichnopoden übereinstimmen, für später erworbene statt für ererbte anzusehen. Semper's Ansicht über die erworbene Opisthobranchie der Peronien kann daher nicht als richtig gelten und das einzige Argument, das er dann noch für seine Auffassung von der systematischen Stellung der Peronien anführt, bleibt daher das nachher zu beleuchtende „wesentliche indirecte Argument.“ Es ist überhaupt das einzige Argument, welches für Semper's Ansicht angeführt wird, wonach die nackten Helicoideen von beschalten abstammen sollen.

Ich werde in meiner in Aussicht gestellten Abhandlung auch die Phylogenie des Spindelmuskels bringen und dabei zeigen wie der einfache Spindelmuskel der höheren beschalten

Heliceen phylogenetisch aus drei erst secundär zusammengetretenen Theilen hervorgegangen ist. Die Musculatur von Peronia und Veronicella stimmt ganz mit derjenigen zahlreicher Phanerobranchien überein. Auch bei vielen Phanerobranchien sind die Tentakel retractil durch besondere Retractoren, die wie bei Peronia isolirt entspringen. Auch bei Triboniophorus, Philomycus und Arion sind die drei Componenten des Spindelmuskels — ein Buccal- und zwei Tentakeltretractoren — noch vollkommen getrennt. Bei Limax dagegen sind sie wie bei der nahestehenden Vitrina in einen „Spindelmuskel“ vereint. Da die Anordnung des Spindelmuskels nur bei Gegenwart einer kräftigen Schale eine zweckmässige, bei einem Thiere wie Limax aber weder schädlich noch nützlich ist, so kann sie nicht als eine von Nacktschnecken erworbene angesehen werden und wird man daher Limax für eine nackt gewordene Vitrinide halten müssen. Bei einem Theile der nackten Nephropneusten ist das Verhalten der Musculatur also ganz mit dem vieler marinen Nacktschnecken übereinstimmend, bei anderen findet sich ein „Spindelmuskel,“ ohne dass eine Spindel resp. Schale existirte, sodass man solche Formen von schalentragenden wird abzuleiten haben. Zwischen Gattungen mit äusserer das Thier ganz aufnehmender Schale, solchen, bei denen die Schale das Thier nicht mehr bergen kann (Testacella) oder solchen, bei denen die rudimentär gewordene Schale halbumwachsen (Parmacella) oder ganz innerlich gelegen (Limax) ist, giebt es so viele Uebergänge bei den Helicoideen, dass für den in der Systematik derselben Bewanderten eine Ableitung nackter resp. mit innerer Schale versehener Gattungen von beschalten nichts Befremdendes hat. Dem für die Systematik so wichtigen Gebisse nach stimmt Limax mit Vitrina überein, nicht mit Arion. In dieser Hinsicht ist daher sicher nichts einzuwenden gegen die Möglichkeit der von Semper vertretenen Ableitung nackter Nephropneusten von beschalten. Aber das, was für einzelne Gattungen richtig sein kann, muss nicht für alle zutreffen. Es ist nicht richtig, wenn man den beschalten Heliceen gegenüber die nackten alle in eine Gruppe zusammenfasst. Das Verhalten der Musculatur ist wie mir scheint, die einzige zuverlässige Urkunde, welche über die Verwandtschaftsverhältnisse der nackten und beschalten Helicoideen Auskunft geben kann. Dass auch hiermit Semper's Ansichten von der systematischen Stellung der Peronien nicht zu vereinen sind,

ist ohne Weiteres klar. Ich füge aber noch einen weiteren Punkt hinzu, der gleichfalls geeignet ist, meine Auffassung zu stützen.

Eines derjenigen Merkmale, durch welche die Helicoideen in ganz besonderem Grade vor allen anderen Schnecken sich auszeichnen, ist die eigenthümliche Retractilität ihrer hohlen, einstülpbaren Tentakeln. Auch diese nun erweist sich als eine innerhalb der Helicoideen erworbene Eigenthümlichkeit, die bei Peronia und Veronicella noch nicht vollkommen ausgebildet ist. Bei Peronia ist nur der kurze obere Tentakel einstülpbar, wenigstens bei einem Theile der Arten, wogegen der untere durch einen einfach contractilen soliden Mundlappen repräsentirt wird. Bei Veronicella ist letzterer durch einen ächten retractilen Tentakel vertreten, aber die Tentakel von Veronicella (und wohl auch von vielen Peroniaden) sind nicht einstülpbar, sondern nur einfach retractil [1]). Die Retractoren verhalten sich wie bei denjenigen Phanerobranchien, deren obere Tentakel (Rhinophorien) retractil sind.

So weist nicht nur die vergleichende Anatomie des Nervensystemes, sondern auch diejenige aller anderen Organsysteme darauf hin, dass innerhalb der Ordnung der Helicoideen die Peronien und Veronicellen als die niederststehenden anzusehen sind, dass sie es sind, welche am ehesten im Stande sein müssen Aufschluss über die Abstammung der Helicoideen überhaupt zu geben. Die Formen, von welchen die Peronien abstammen mögen, sind, wenn sie noch existiren, jedenfalls noch nicht näher bekannt. Es sind sowohl Charactere der Steganobranchien als solche der Phanerobranchien, welche die Peronien darbieten, so dass keine der bis jetzt untersuchten Gattungen von marinen Ichnopoden direkt den Peronien angenähert werden kann. Sicher ist nur, dass innerhalb der Nephropneusten die Peronien am niedersten stehen. Aus diesem Grunde muss ich auch das einzige Argument, welches Semper für seine Auffassung geltend macht, als ein solches ansehen, welches für die Richtigkeit meiner Anschauungsweise spricht. Semper führt für seine Ansicht als „ein wesentliches indirectes Argument“ an, dass in der Regel, wenn auch nicht immer, die abgekürzte

1) Keferstein nannte sie „contractil“, was aber des Besitzes von Retractoren wegen nicht zutreffend ist.

Entwicklung bei den am Ende einer Entwicklungsreihe stehenden s. g. höheren Thierformen eintritt. Während nun in den Schwanz- und Kopfblasen und den Urnieren bei den Heliceen besondere Embryonalorgane vorhanden sind, fehlen diese bei Vaginulus ganz. Semper schliesst daraus, dass bei ihnen eine Abkürzung der Vererbung eingetreten sei. Angenommen, es erweise sich diese Angabe nicht nur für Vaginulus, sondern auch für Peronia als richtig, so würde daraus nach meiner Meinung nichts anderes folgen können, als dass diese besonderen Embryonalorgane erst innerhalb der Helicoideen erworben seien und daher bei Veronicella noch fehlten. Wäre es sicher, dass die Peronien und Veronicellen von beschalten Helicoideen abstammten, so würde zugegeben sein, dass es sich um verkürzte oder gefälschte Vererbung handele. Da aber gerade umgekehrt die Peronien in der betreffenden Entwicklungsreihe am tiefsten stehen, so ist eben der Mangel jener Embryonalorgane ein primärer, und nicht ein sekundärer durch Fälschung der Ontogenie erworbener. Wir haben hier wieder einen von jenen immer mehr sich häufenden Fällen, in denen eine und dieselbe ontogenetische Thatsache von den Einen für cenogenetisch von den Anderen für palingenetisch gehalten wird. Aus der Entwicklungsgeschichte allein lässt sich in diesem wie in den meisten Fällen die Frage nicht entscheiden.

Besonders klar ist dieser Gegensatz hervorgetreten in den von Bobretzky bezüglich der Mollusken-Ontogenie vertretenen Ansichten. Bobretzky [1]) ereifert sich — leider ohne zuvor das Erscheinen meines Buches abgewartet zu haben — gegen die von mir vorgenommene Auflösung der Gastropoden, und zwar desshalb, weil dieselbe in der Ontogenie keine Stütze finde, indem im Gegentheile die Existenz der Larvenschale auch bei den marinen Nacktschnecken — „eine Thatsache von ungeheurer Wichtigkeit" — zeige, dass die nackten Formen von schalen-

1) N. Bobretzky, Untersuchungen über die Entwicklung der Cephalopoden. Nachrichten d. Ges. d. Freunde d. Naturerkenntniss in Moskau Bd. XXIV, Heft I. 1877 (Russisch) p. 64 und 65. Bezüglich der Gastropodenontogenie polemisirt B. ohne Grund gegen mich, da er mir Ansichten zuschreibt, die ich nicht habe oder hatte. Ich habe in der Abh. über Cyclas darauf hingewiesen, dass das Entoderm bei den Muscheln den ganzen Darmtraktus bilde, bei den „Gastropoden" nur einen Theil desselben. Das ist nach Allem bis jetzt Bekannten richtig. Auf die Arthrocochliden habe ich das von den Muscheln Gesagte nicht ausgedehnt.

tragenden abstammen, wie das auch Haeckel meinte. Allerdings bestehen bei den „Opisthobranchien“ Uebergänge zwischen nackten und beschalten Gattungen, allein die innerhalb der Opisthobranchien bestehende morphologische Entwicklungsreihe ist eine von den nackten zu den beschalten Formen aufsteigende, sodass die schalentragenden von nackten abstammen und letztere die einfachst gebauten und tiefststehenden sind. Das liegt so klar vor, dass es nur von Solchen in Abrede genommen werden kann, welche es nicht für nöthig erachten, sich auch nur oberflächlich mit der Anatomie und Systematik der „Nudibranchien“ vertraut zu machen. Das ist freilich der wunde Fleck der modernen Embryologen! Kostbare Naivität solcher Embryologen, die über das natürliche System von Thieren reden wollen, von denen sie nichts kennen als den Namen und die Keimblätter!

Die Thatsache von der grossen Verbreitung der Larvenschale [1]) ist richtig, aber die von Bobretzky versuchte Deutung ist nicht haltbar. Es ist vielmehr das Verhalten so, dass die niederststehenden Ichnopoden den Strudelwürmern nahestehende Nacktschnecken sind, bei denen die Larvenschale ein vergängliches Embryonalorgan ist, das nur bei den höherstehenden Formen mit in das Leben des erwachsenen Thieres hinübergenommen wird. Die Frage nach der Interpretation der Larvenschale tritt jedoch an Bedeutung ganz zurück gegen die nach der Entstehung des Mundes. Denn in consequenter Durchführung des Prinzipes, das für homolog zu halten, was gleich entsteht, ist es nicht statthaft, den Mund, welcher aus Persistenz des Urmundes der Gastrula hervorgeht, für homolog zu halten mit einer nach Verschluss des Urmundes gebildeten secundären Mundöffnung. In der That ist denn auch z. B. Rabl [2]) der Ansicht, dass darin nicht etwa cenogenetische, sondern vielmehr palingenetische Verhältnisse vorliegen. Bobretzky [3]) legt auf diese Verhältnisse weniger Werth, weil sich der secundäre Mund in der Ge-

---

1) Es ist sehr zu bedauern, dass über die Ontogenie von Fissurelliden, Haliotiden und Patelloideen noch nichts bekannt ist. Vermuthlich werden sich da noch ähnliche Larvenformen vorfinden, wie sie vor der Schalenbildung bei den Muscheln, bei Chiton und Dentalium existiren.

2) C. Rabl, Ueber die Entwicklungsgeschichte der Malermuschel. Sep.-Abdr. a. d. Jenaisch. Zeitschr. f. Naturw. X. Bd. 1876. p. 73.

3) N. Bobretzky, Studien über die embryonale Entw. der Gastropoden. Archiv f. mikrosc. Anatomie. Bd. XIII. 1876. p. 157.

gend bilde, in welcher der primäre früher bestand [1]). Er meint bis auf Weiteres „die Bildung des Mundes aus der Einstülpungsöffnung oder an der dieser entsprechenden Stelle als ein für alle Gastropoden gemeinsames Entwicklungsgesetz“ ansehen zu dürfen, indem er die Angabe Ray-Lankester's unberücksichtigt lässt, wonach der Urmund bei Paludina in den After übergeht. Trotzdem ist die Richtigkeit dieser Angabe, nachdem sie von Bütschli [2]) bestätigt worden, nicht zu bezweifeln. Bei der Paludina so nahe stehenden Gattung Bithynia aber geht der Urmund ebenso wie bei den Heteropoden nach Fol [3]) in den Mund über. Unter den von Bobretzky untersuchten Gattungen der Arthrocochliden persistirt der Urmund bei Fusus, wogegen er obliterirt und durch einen secundären Mund ersetzt wird bei Nassa und Natica. Sollte das etwa Jemanden Lust machen, die Homologie der Mundmasse von Paludina und Bithynia oder des Rüssels von Nassa und Fusus zu bezweifeln?! Und gleiche Verhältnisse kehren bei den Anneliden wieder. Haeckel sucht sich diesen unbequemen Thatsachen vergebens dadurch zu entziehen, dass er sie für nicht begründet hält. Fol, Bütschli u. A. meinen, es würde durch diese Thatsachen die ganze Gastraeahypothese beseitigt. Ja Fol nimmt auch (l. c. p. 46) die von mir vertretene Ansicht auf, wonach die ältesten Metazoen vielkernige Protozoen gewesen sein mögen, und der ganze Furchungsprozess erst eine spätere cenogenetische Erscheinung darstellt, so dass die Gastraea nicht als das älteste Metazoon, sondern als die Larve desselben erscheint.

Wie dem aber auch sei, so viel ist sicher, dass zahlreiche Erscheinungen der Ontogenie heute von den Einen für cenogenetisch, von Anderen für palingenetisch gehalten werden. Es scheint mir daher die Forderung, dass die vergleichende Anatomie, die Systematik und die Paläontologie die Grundlage für phylogenetische Folgerungen bilden müssen, unabweisbar.

Es ist nicht wahr, dass ich, wie Semper meint, die On-

1) Was natürlich bezüglich der Frage nach der Homologie gar nichts beweist!

2) O. Bütschli, Mittheilung über die Entwicklungsgeschichte der Paludina vivipara. Zeitschr. f. wiss. Zool. Bd. 27. 1876 p. 519.

3) H. Fol, Etudes sur le développement des Mollusques. II. Héteropodes. Arch. de Zool. exp. et gen. Vol. V. p. 44.

togenie „perhorrescire," oder wie Haeckel sich ausdrückt, die vergleichende Anatomie einseitig überschätze. Soweit die Ontogenie auf phylogenetische Verhältnisse wirklich Licht wirft, hat sie in meinem Buche die eingehendste Berücksichtigung gefunden, und es spricht jedenfalls nicht gegen diese Behauptung, dass die genannten Gelehrten mir keine speciellen Unterlassungssünden vorwerfen konnten, sondern sich auf allgemeine Behauptungen beschränkt haben. Was ich „perhorrescire" ist nicht die Ontogenie, sondern die unverantwortliche Leichtfertigkeit mit der heutzutage allgemein jedwede ontogenetische Erscheinung in phylogenetischem Sinne verwerthet wird, ohne weitere Rücksicht auf Systematik, vergleichende Anatomie und Paläontologie! Gerade die letztgenannten Disciplinen aber sollten den Ausgangspunkt für alle phylogenetischen Spekulationen bilden, da es ohne die von ihnen gebotene Grundlage nicht möglich ist, zu unterscheiden, was an der Ontogenie cenogenetisch ist und was palingenetisch!

Ueber die Vorgänge bei dem Lungenbrande und über den Einfluss verschiedener Arzneimittel auf dieselben.

Von

Dr. Wilhelm Filehne,
a.-o. Professor an der Universität Erlangen.

(Vorgetragen am 11. Juni 1877.)

Schneller und in ausgedehnterem Maasse als bei irgend einer andern zerstörenden Lungenkrankheit leidet bei der Gangraena pulmonum das Lungengewebe. Besonders auffallend dabei ist der Untergang des elastischen Gewebes, jener so zähen und sonstigen Reagentien so kräftig widerstehenden Substanz, während der bindegewebige Theil der Lunge verhältnissmässig weniger von der Destruction betroffen zu werden scheint. Traube fand in dem Auswurfe von Lungengangrän-Kranken unzweifelhafte Lungenparenchym-Fetzen, die frei von elastischem Gewebe waren; elastische Fasern waren auch sonst nirgend in dem Sputum anzutreffen. Traube hat in diesem Fehlen der elastischen Fasern und in der Gegenwart jener Parenchymfetzen ein für Lungenbrand pathognostisches Kennzeichen sehen zu müssen geglaubt. Indess haben wir hier auf der medicinischen Klinik Gelegenheit gehabt, Fälle von unzweifelhafter, durch die Section bestätigter Lungen-Gangrän zu beobachten, bei welchen in dem Auswurfe elastische Fasern gefunden wurden. Ein Gleiches berichtet Hr. Leyden in einer vor einigen Tagen erschienenen Publication (über den Lungen-Abscess). Nichts destoweniger bleibt doch das brandige Zugrundegehen der elastischen Substanz neben Erhaltenbleiben des Bindegewebsgerüstes etwas der Gangraena pulmonum charakteristisches. Dieser schnelle Zerfall, diese Auflösung machten auf mich den Eindruck, als ob es sich hierbei um die Wirkung eines Fermentes, gewissermassen um eine Art Verdauung handelte. Diese Vorstellung gewann bei mir mehr Boden, seitdem durch Herrn Etzinger gezeigt worden ist, dass Magensaft resp. Pepsin das elastische Gewebe verdaut, und seit Herr Kühne das gleiche vom Trypsin nachgewiesen hatte. Bei

einem einfachen Fäulnissprocess wäre es jedenfalls auffallend gewesen, dass das zartere Bindegewebe besser widersteht, als das sonst so resistente elastische Gewebe.

Von dieser Betrachtung ausgehend benutzte ich mit freundlicher Bewilligung des Herrn Leube die günstige Gelegenheit die sich mir in letzter Zeit auf der hiesigen medicinischen Klinik darbot, um eine Untersuchung in der angedeuteten Richtung anzustellen.

Benutzt wurden

1) die Sputa zweier Gangränkranken; (bei dem einen schloss sich die Gangrän an eine putride Bronchitis an; bei dem andern begann sie unter dem Bilde einer croupösen Pneumonie)
   a) ohne Zusatz filtrirt,
   b) zu gleichen Theilen mit Glycerin versetzt und einen bis drei Tage später filtrirt.

Das Glycerin wurde benutzt, weil wir durch von Wittich wissen, dass die Fermente durch das Glycerin extrahirt werden. Der Zusatz von Glycerin zeigte ferner den Vortheil, dass zähe und äusserst schwer filtrirbare Sputa alsbald dünnflüssig wurden und viel leichter zu filtriren waren. Endlich, und dies ist ein sehr wichtiger Nutzen, hielt sich das Glycerin-Extract beliebig lange, während das Filtrat von den unvermischten Sputis zumal jetzt im Sommer sich nach einigen Tagen (unter Trübung etc.) zersetzte.

Die Sputa, welche frisch entleert schwach alkalisch reagirten, boten sehr bald neutrale Reaction dar. Die Glycerin-Extracte reagirten zunächst alle neutral; eines reagirte nach 14 tägigem Stehen ganz schwach sauer, ohne bezüglich der später zu nennenden Eigenthümlichkeiten sich von den neutralen Extracten zu unterscheiden.

In gleicher Weise wurde benutzt

2) der mit Glycerin extrahirte Brand-Cavernen-Inhalt aus den Leichen der sub 1) genannten Kranken und glycerinfreie, filtrirte Exsudatflüssigkeit aus der (ohne Pneumothorax) mit den Gangränhöhlen communicirenden Pleurahöhle der einen Leiche. Diese Exsudatflüssigkeit hatte durchaus denselben specifischen, abscheulichen Geruch der intra vitam expectorirten Massen und des Caverneninhaltes.

3) Anderweitige putride Flüssigkeiten (aus Leichentheilen, faulendes Hühner-Eiweiss etc.)

4) Glycerin mit Wasser.

Von den so erhaltenen Flüssigkeiten, Filtraten resp. Extracten wurden Proben von 2 bis 5 Ccm. in ein Kölbchen gethan, mit gleichen Mengen Wasser versetzt und theils durch Zusatz von 1 Tropfen Kalilauge (Spec. G. 1,34) alkalisch, theils durch 1—2 Tropfen Salzsäure (spec. G. 1,124) sauer gemacht, theils in ihrer neutralen Reaction belassen. Sodann wurden in diese Flüssigkeiten kleine Mengen von folgenden Substanzen gelegt:

a) Elastisches Gewebe aus dem (zerkleinerten) ligamentum nuchae eines Kalbes, das durch längeres Kochen mit Aether, Alkohol, concentrirter Essigsäure, Wasser, verdünnter Kalilauge und zuletzt wieder Wasser von seinen organischen und anorganischen Beimengungen befreit war. Das nur noch lose zusammenhängende Gewebe wurde mittels Präparirnadeln noch zerzupft.

b) Kleine Würfel von Eiweiss hartgekochter Hühnereier.

c) Sehnen vom Kaninchen.

Hierauf that ich die durch einen Kork verschlossenen Kölbchen in einen Verdauungskasten, dessen Temperatur constant auf 37 - 40° C. gehalten wurde.

a. Versuche mit elastischer Substanz.

In den Kolben, welche die Glycerin-Extracte aus den Sputis oder das glycerinfreie Filtrat aus denselben bei **alkalischer** Reaction enthielten, war das elastische Gewebe in 1—4 Tagen völlig gelöst. Weder vom blossen Auge noch mikroskopisch konnten dann elastische Fasern entdeckt werden. Bei neutraler Reaction ging die Auflösung viel langsamer vor sich; hier konnten noch nach 8 Tagen, wenn auch nur geringe, Reste von elastischem Gewebe mikroskopisch nachgewiesen werden. Die saueren Flüssigkeiten hatten dagegen noch nach 5 Wochen die elastischen Flocken unverletzt gelassen. Der Cavernen-Inhalt aus beiden Leichen löste auch bei alkalischer Reaction in 5 Wochen nichts, das Gleiche gilt von der Exsudatflüssigkeit, die der einen Leiche entnommen war und von dem glycerinfreien Filtrat der Sputa, sobald sich durch intensives Trübewerden der Eintritt weiterer Zersetzungen kundgegeben hatte. In den sub 3) genannten Versuchen

mit anderweitigen putriden Substanzen wurde das elastische Gewebe bis zu 14 Tagen stets, meist noch nach 5 Wochen und länger unversehrt gefunden. In der sub 4) genannten Flüssigkeit erhielten sich die Fasern sowohl bei alkalischer als saurer als neutraler Reaction wochenlang durchaus normal. In verdünnter Salzsäure stellte sich jedoch nach dreiwöchiger Digestion eine gelatinöse Quellung der elastischen Substanz ein, die allmählich zur theilweisen Lösung führte.

Vergleichende Versuche mit Pepsin (mit HCl) und Pancreas-Extract in alkalischer Lösung zeigten, dass ersteres wesentlich schneller (in ca. 12 Stunden), letzteres nur wenig schneller verdaut (in ca. 36—48 Stunden).

(Weder Hr. Etzinger noch Hr. Kühne hat angegeben, was aus dem elastischen Gewebe bei der Lösung durch Pepsin resp. Trypsin wird. Hr. Etzinger handelt die Pepsin-Verdauung dieser Substanz unter einem ab mit der der leimgebenden Substanzen, welche letztere bei der Pepsin-Verdauung keine Peptone geben, sondern eine nicht gelatinirende Lösung, wie sie bei Behandlung von Leim mit Pepsin (in HCl-sauerer Lösung) resultirt. Ich bin mit der Feststellung einiger Reactionen der aus dem elastischen Gewebe durch die verdauenden Fermente entwickelten löslichen Substanz beschäftigt. Einiges sei hier erwähnt: die durch Pepsin in saurer Lösung verdaute elastische Substanz bleibt auch nach dem Neutralisiren und bei alkalischer Reaction in Lösung. Reichlicher Zusatz von concentrirter Kali-Lauge fällt sie aus; Zufügen von Wasser lässt sie dann wieder in Lösung gehen. Durch Kochen und Salpetersäure wird sie nicht gefällt. Eisen-Chlorid gibt in der saueren Lösung keinen Niederschlag. Schwefelsaures Kupfer und Alkali gibt in ihr prachtvoll rothviolette Lösung. Essigsäure und Ferrocyankalium geben keinen Niederschlag. Zucker und conc. Schwefelsäure geben keine Farbenreaction. Gerbsäure und Millon's Reagens geben massenhaften Niederschlag, der bei ersterer gelblich ist, bei letzterer in der Wärme röthlich wird).

In den Flüssigkeiten, die von dem einen Patienten stammten, bildeten sich nur (Kugel- und Stab-)Bacterien, in denen vom andern auch schimmelpilzartige Vegetation in mässiger Menge. Die gleichen Formationen entstanden aber auch in den unwirksamen der Leiche entnommenen Flüssigkeiten resp. deren Ex-

tracten, so dass diese Gebilde für die in Rede stehenden Erscheinungen wohl nicht verantwortlich gemacht werden dürfen.

Die verhältnissmässig so schnelle Lösung der elastischen Substanz durch die Glycerin-Extracte der Sputa der Gangränkranken kann nach den angeführten Versuchen nicht auf einfache Fäulniss bezogen werden, denn grade der äusserst putride den Leichen entnommene Cavernen-Inhalt und das pleuritische Exsudat, sowie anderweitige putride Stoffe zeigten dieses Lösungsvermögen entweder überhaupt nicht, oder doch frühestens in 4 bis 10 mal so langer Zeit. Dass nicht etwa beigemengter, erbrochener Mageninhalt durch seinen Pepsingehalt dem Sputum seine verdauende Kraft lieh, wird abgesehen von der in dieser Beziehung genauen Beobachtung der Patienten und der Sputa dadurch bewiesen, dass die Extracte gerade bei Zusatz von HCl nicht lösend auf die elastische Substanz einwirkten, was sie hätten thun müssen, wenn in ihnen Pepsin enthalten wäre. Zur mehreren Sicherheit habe ich mich noch überzeugt, dass Pepsin, — ebenfalls im Gegensatze zu unseren Extracten, — auch elastische Substanz in alkalischer Lösung ungelöst lässt.

b) Versuche mit gekochtem Hühner-Eiweiss.

Die alkalischen Lösungen der aus den Gangrän-Sputis gewonnenen Extracte zeigten schon nach 6–8 Stunden eine deutliche Einwirkung auf die Eiweisswürfel. Die Kanten waren weniger scharf, die ganze Oberfläche hatte ihre Glätte verloren und sah sammetartig aus. Beim Schütteln löste sich eine leichte Wolke vom Würfel ab. Nach 10–24 Stunden war der Würfel ganz zerfallen und das Eiweiss zum grössten Theile in Lösung gegangen. Der Vorgang verlief ohne eine Spur sichtbarer Gasentwicklung. Die saueren Flüssigkeiten hatten dagegen nichts vom Eiweiss gelöst. Ja der schon oben erwähnte spontan äusserst schwach sauer gewordene Glycerin-Auszug, der bei Hinzufügen von 1–2 Tropfen KOH vorzüglich schnell das Eiweiss löste, liess ohne KOH das Eiweiss ungelöst. Die Lösungen zeigen bei Zusatz von Kupfersulphat und Kali-Lauge schön rothviolette Lösung und geben mit Millon'schem Reagens einen beim Erwärmen röthlichwerdenden Niederschlag, — enthalten also wohl Peptone. Auch auf dasjenige (gelöste) Eiweiss, welches aus dem Sputum herrührend in dem Glycerin-Auszuge enthalten ist, wird bei der angegebenen Temperatur schnell (bei Zimmertemperatur

erst im Verlaufe von 1—3 Wochen) peptonisirend eingewirkt. Jedoch fand ich nach achttägiger Digestion im Brütofen neben dem Pepton noch gelöstes Eiweiss (durch NO_3 nachweisbar) vor. Daher kann ich vorläufig die Frage noch nicht beantworten, ob das geronnene Eiweiss des Hühnereis bei seiner Lösung vollständig oder nur theilweis in Pepton übergeführt wird; jedenfalls ist die Flüssigkeit aber viel reicher an Pepton nach Verdauung von gekochtem Hühnereiweiss, als wenn sie ohne Zusatz von Eiweiss-Würfeln nur ihr eigenes gelöstes Eiweiss verdaut hat.

c) Versuche mit leimgebender Substanz.

Sehnen vom Kaninchen etc. werden auch in alkalischer Lösung durch meine Extracte innerhalb 14 Tagen nicht gelöst.

Ueberblicken wir die bisherigen Ergebnisse: Lösung der elastischen Fasern durch unsre Extracte in alkalischer Flüssigkeit bei Körpertemperatur; ferner Lösung von Hühner-Eiweiss ebenfalls in alkalischen Flüssigkeiten unter Peptonbildung und endlich Unberührtlassen des leimgebenden Gewebes auch in alkalischer Flüssigkeit, — so drängen sich uns zweierlei Analogieen auf.

Erstens: Der Vorgang gleicht durchaus einer Verdauung, und der Glycerin-Auszug aus der Sputis der vom Lungenbrande befallenen scheint ein verdauendes Ferment zu enthalten. Die Wirkungen dieses Fermentes haben die grösste Aehnlichkeit mit denen des Trypsins, das, wie Hr. Kühne gezeigt hat, in alkalischer Lösung Eiweiss und elastische Substanz verdaut, dagegen (nicht besonders präparirtes) leimgebendes Gewebe nicht verdaut. Dagegen scheint die Unwirksamkeit unsrer Extracte in selbst äusserst schwach sauerer Flüssigkeit, sowie ihr weiter unten zu erwähnendes Verhalten bei Gegenwart freier Salicylsäure den Gedanken an die Identität der beiden Fermente zurückzudrängen.

Die zweite Analogie, die unsre Versuche darbieten, ist die zu den bei der Lungengangrän am lebenden Patienten statthabenden Vorgängen. Hier wie dort sehen wir bindegewebige Substanz verschont bleiben, dagegen elastisches Gewebe und Eiweisskörper zusammenschmelzen.

So scheint denn die Uebertragung unsrer Verdauungsversuche auf die Vorgänge am Patienten nichts im Wege zu stehen. Auch in der Lunge des Patienten werden wir die Anwesenheit eines

Fermentes annehmen müssen, welches in alkalischer Lösung bei Körpertemperatur Eiweiss und elastisches Gewebe verdaut, dagegen Bindegewebe intact lässt. Dieses Ferment wird, wie die Versuche mit dem den Leichen entnommenen Cavernen-Inhalt und dem zersetzten (glycerinfreien) Filtrat der expectorirten Sputa zeigen, durch Fäulniss zerstört.

Der Fragen, die sich uns jetzt bieten, sind viele: Ist das Ferment nur bei Gangraena pulmonum oder auch bei andern destruirenden (Phthisis, Lungen-Abscess) oder nicht-destruirenden Krankheiten der Lunge und vielleicht auch andrer Organe vorhanden? Findet es sich vielleicht auch unter physiologischen Verhältnissen ohne die zerstörende Wirkung entfalten zu können? Wie kommt eventuell von aussen das Ferment in die erkrankende Lunge, oder entsteht es in ihr? Muss die Lunge schon anderweitig erkrankt sein oder wird auch normale, lebende Lunge verdaut? In welcher Beziehung steht die bei dem Lungenbrande so exquisit sich entwickelnde Putrescenz zu dem Fermente und seiner Wirkung?

Einige dieser Fragen zu erledigen habe ich bereits in Angriff zu nehmen versucht, u. A. die experimentelle Erzeugung von Lungen-Gangrän an Thieren durch Einführung der besprochenen Extracte. Sobald mir ein grösseres Material an gangränösem Sputum wieder zur Verfügung steht, werde ich auch den Versuch machen das vermuthete Ferment zu isoliren und mich zunächst der von Hrn. Kühne für die Isolirung des Trypsins angegebenen Methode bedienen.

Endlich lag es auch nahe, Versuche darüber anzustellen, ob Arzneimittel den durch unsre Extracte veranlassten Process der »Verdauung« hintanzuhalten vermögen, und ob es namentlich Mittel gibt, das »Ferment« zu zerstören. Speciell galt es zunächst die bei Lungengangrän von den Autoren empfohlenen oder der Strömung der Zeit entsprechend allgemein von Aerzten angewandten Heilmittel in diesen beiden Beziehungen zu prüfen.

Folgende Substanzen habe ich (abgesehen von der bereits erwähnten die »Verdauung« verhindernden Salzsäure [in sehr schwacher Concentration]) nach dieser Richtung geprüft: Carbolsäure, Salicylsäure, Chinin-Lösung, Terpenthin, Thymol, Alkohol und endlich den für solche Patienten, die wegen hohen Fiebers und übermässiger Schwäche das Terpenthin nicht vertragen, als Surrogat von Traube empfohlenen Kamillenthee. (Ich hätte viel-

leicht das hierbei offenbar in Frage kommende ätherische Oel der Chamomilla benutzen sollen; indess war für die practische Verwerthung des Versuchsresultats die Benutzung eines sehr starken Infuses der Blüthen vorzuziehen).

Mit Salicylsäure gesättigte (also sauer reagirende) Verdauungsflüssigkeit war auf Eiweiss und elastische Faser unwirksam. Von einer Mischung aus Carbolsäure mit Alkohol zu gleichen Theilen setzte ich 5 Tropfen zu circa 10 Ccm. Verdauungsflüssigkeit. Die Flüssigkeit reagirte hierauf sauer; sie verdaute nicht. Es fragte sich, ob die HCl, die Salicylsäure und die Carbolsäure nur deswegen die Lösung des Eiweiss und der elastischen Fasern aufhoben, weil die Flüssigkeit sauer reagirte oder ob sie das Ferment zerstörten. Wurden 10—15 Ccm. Verdauungsflüssigkeit mit einem Tröpfchen HCl eingesäuert und für 3 Stunden in den Verdauungskasten (ohne Eiweiss und elastische Substanz) gebracht, dann alkalisch gemacht, so verdaute sie Eiweiss und elastisches Gewebe durchaus gut. Grössere Mengen HCl dagegen und namentlich tagelanges Digeriren nehmen der Flüssigkeit ihr Lösungsvermögen für jene beiden Substanzen. Bei grösseren Mengen HCl und nachträglichem Alkalisiren spielt übrigens das neugebildete Chlornatrium eine Rolle, denn in concentrirter Kochsalzlösung findet die Lösung nicht statt. Salicylsäure und Carbolsäure wurden, erstere in reichlichem Ueberschusse, letztere zu 2 Tropfen einer alkohol. 50 % Lösung zu 5 Ccm. Flüssigkeit gesetzt. Nach zweistündiger Digestion wurde Kalilauge bis zur alkalischen Reaction zugefügt. Das Lösungsvermögen für Eiweiss und elastische Faser war zum Theil erhalten geblieben. Dagegen ging diese Fähigkeit verloren, wenn jene Arzneikörper im Verdauungsofen vorher drei Tage auf die zu prüfende Extract-Lösung eingewirkt hatte. Da nach kurzer Einwirkung von reichlichen Mengen Salicylsäure und bei nachträglicher Alkalisirung die Auflösung von Eiweiss und Elastin noch stattfand, so geht implicite aus diesem Versuch hervor, dass die Gegenwart von salicylsaurem Kali den Verdauungsprocess nicht gänzlich stört. Absoluter Alkohol allein zu 5 Tropfen auf 5 Ccm. verzögert die Auflösung bei alkalischer Reaction um etwa das doppelte ohne sie aufzuheben.

Chininum sulphuricum in 2 % Lösung in einer Menge von 5 Tropfen zu 5—10 Ccm. alkalischer Flüssigkeit verzögert die Auflösung um das doppelte ohne sie aufzuheben. Jeder einfal-

lende Tropfen der Chinin-Lösung erzeugte einen Niederschlag, der sich aber beim Schütteln der Flüssigkeit wieder vollständig löste. Zusatz von 15 Tropfen zur gleichen Menge verhinderte die Auflösung in einem andern Falle ganz. Hier löste sich der durch die letzten Tropfen erzeugte Niederschlag nicht mehr; es war nicht alles Chinin in Lösung. Oleum Terebinthinae 1—2 Tropfen auf 5 Ccm. (alkalischer) Flüssigkeit getropft verzögert die Auflösung um das doppelte. Wurden 10 Tropfen mit 5 Ccm. Flüssigkeit zu einer Emulsion geschüttelt und dieses Umschütteln täglich wiederholt, so blieb die Verdauung der elastischen Fasern aus, während das Eiweiss zum Theile nach 4 Tagen gelöst war. Thymol in Substanz (im Ueberschuss) zur alkalischen Flüssigkeit gesetzt, liess die Auflösung beider Substanzen nicht zu Stande kommen.

Starker Kamillenthee zu gleichen Theilen mit Extract gemischt, hob das Lösungsvermögen nicht auf und verzögerte auch die Lösung nicht.

Sonach sind Thymol, Terpenthin, Salicylsäure, Carbolsäure, Chininsulphat als wirksame Substanzen zur Hemmung des »Verdauungsvorganges« bei der Lungengangrän zu betrachten. Aber freilich bleibt es fraglich, ob am Patienten jene nöthige Concentration des angewandten Mittels und jene innige Berührung mit dem supponirten Fermente zu erzielen sein wird, die ich in meinen Glaskolben habe herbeiführen können. Namentlich für die Säuren, die Salicylsäure und Carbolsäure mit inbegriffen, wird ein Nutzen mehr als zweifelhaft dadurch, dass es wohl nie gelingen kann, vermittels Inhalation so viel von den Arzneimitteln an die erkrankte Stelle der Lunge zu bringen, dass die daselbst befindliche Flüssigkeit dauernd sauer reagire. Das müsste sie aber (entsprechend unsern Versuchen), wenn der Zerstörungsprocess aufgehalten werden sollte. Auch das Chinin wird kaum in so grossen Mengen resp. in so starker Concentration oft genug inhalirt werden können, um hemmend in den krankhaften Process eingreifen zu können. Indess verlohnte es sich, das Chinin zu versuchen. Thymol und Terpenthin scheinen die besten Dienste zu bieten. Bei der Schwierigkeit, die inhalirte Flüssigkeit gerade auch zur erkrankten Stelle gelangen zu lassen, würde es sich fragen, ob bei oberflächlich gelegenen und durch Percussion und Auscultation genau bezüglich ihrer Lage diagnosticirbaren Brandhöhlen nicht eine örtliche Behandlung, mit-

tels Injection durch Einstich von der Thoraxwand her, eingeleitet werden soll. Die schlechten Erfolge, welche die analoge Behandlung der phthisischen Cavernen aufzuweisen hat, könnte uns von einem derartigen Versuche nicht abschrecken. Denn die Erfahrung zeigt, dass die Brandhöhlen, im Gegensatze zu den phthisischen, die Tendenz zu rascher und vollständiger Verheilung haben, sobald der Zerstörungsprocess aufhört. Bei einem derartigen Reparationsvermögen der Lunge, glaube ich, würde es sich in der That verlohnen, durch Einstich-Injection die den »Verdauungsvorgang« hemmenden Flüssigkeiten direct in die Brandhöhlen zu bringen. Sollte es gelingen, am Thiere mit genügender Präcision (bezüglich der Localisirung) durch Einbringen von Gangrän-Sputum-Extract eine Lungen-Gangrän zu erzeugen, so würde es natürlich zweckmässiger sein, den in Rede stehenden therapeutischen Eingriff zuerst experimentell am Thiere zu prüfen, bevor wir ihn am Menschen unternehmen.

Weitere Untersuchungen über das Ikosaeder. III.

Von

F. Klein.

(Vorgelegt am 9. Juli 1877.)

In der Note, welche ich der Societät im Januar dieses Jahres vorlegte, habe ich gezeigt, dass bei einer Gleichung fünften Grades, in der die beiden ersten Coëfficienten fehlen, die beiden Ausdrücke

$$\eta = \eta' = \frac{p_1}{p_2} = -\frac{p_3}{p_4} \qquad \eta'' = -\frac{p_1}{p_3} = \frac{p_2}{p_4}$$

$$(p_i = y_0 + \varepsilon^{4i} y_1 + \varepsilon^{3i} y_2 + \varepsilon^{2i} y_3 + \varepsilon^{i} y_2)$$

je von einer Ikosaedergleichung abhängen, deren Parameter in α, β, γ, $\sqrt{\triangle}$ rational ist ($\triangle$ die Discriminante der Gleichung fünften Grades). Ich habe mich nun damit beschäftigt, umgekehrt die y durch η auszudrücken und möchte heute über den Gang meiner Untersuchung Bericht erstatten, ohne freilich die zum Theil sehr langwierigen Zwischenrechnungen alle anzugeben.

Die fünf Wurzeln $\eta_0 \ldots \eta_4$ wurden damals aufgefasst als Pentaedercoordinaten eines Raumpunctes, der sich auf der Fläche zweiter Ordnung $\Sigma y = 0$, $\Sigma y^2 = 0$ befand. Durch diesen Punct verlaufen zwei geradlinige Erzeugende der Fläche, und η', η'' sind die beiden Parameter dieser Erzeugenden. Ich werde nun zunächst zweierlei fünfwerthige Functionen z_ν und z'_ν von η' angeben, welche als Pentaedercoordinaten gedeutet Puncte darstellen, die auf der betr. Erzeugenden liegen. Dann hat man jedenfalls:

$$(1) \qquad y_\nu = \lambda z_\nu + \lambda' z'_\nu,$$

wo λ, λ' rationale Functionen von α, β, γ, $\sqrt{\triangle}$ sind, und es handelt sich nur noch darum, diese λ, λ' zu bestimmen.

Derartige Functionen z, z' erhalte ich nun folgendermassen. Sei $\eta' = \frac{\eta_1}{\eta_2}$, so hat man die von mir wiederholt benutzte fünfwerthige Function:

(2) $t_\nu = -\varepsilon_\nu \cdot 5\eta_1^2\eta_2^4 + \varepsilon^{2\nu} \cdot (\eta_1^6 - 2\eta_1\eta_2^5) + \varepsilon^{3\nu}(\eta_2^6 + 2\eta_1^5\eta_2)$
$- \varepsilon^{4\nu} \cdot 5\eta_1^4\eta_2^2.$

Man bilde jetzt deren Hesse'sche. So kommt bis auf Zahlenfactoren:

(3) $$W_\nu = (\varepsilon^\nu\eta_1 - \varepsilon^{2\nu}\eta_2)\,(+\,\eta_1^7 +\, 7\eta_1^2\eta_2^5) + (\varepsilon^{3\nu}\eta_1 + \varepsilon^{4\nu}\eta_2)\,\,(-\,7\eta_1^5\eta_2^2 - \eta_2^7).$$

Dass $\Sigma W = o$, $\Sigma W^2 = o$, sieht man sofort. Man berechne ferner die Ausdrücke:

$$P_1 = W_0 + \varepsilon^{4i}\,W_1 + \varepsilon^{3i}\,W_2 + \varepsilon^{2i}\,W_3 + \varepsilon^{i}\,W_4,$$

so wird $\frac{P_1}{P_2}$ offenbar gleich $\frac{p_1}{p_2}$. Der Raumpunct W gehört also der durch y hindurchgehenden und durch η' bezeichneten Erzeugenden an. Demnach werde ich homogen machend setzen:

(4) $$z_\nu = \frac{W_\nu\, f}{144H}.$$

Ich berechne ferner:

(5) $$\sigma_\nu = 24\,f^2 - 7ft_\nu^2 + t_\nu^4$$

und finde:

(6) $$\sigma_\nu =$$
$$(\varepsilon^\nu\eta_1 - \varepsilon^{2\nu}\eta_2)\,(-46\eta_1^{20}\eta_2^3 + 1173\eta_1^{15}\eta_2^8 + 391\eta_1^{10}\eta_2^{13} + 207\eta_1^5\eta_2^{18} - \eta_2^{23})$$
$$+\,(\varepsilon^{3\nu}\eta_1 + \varepsilon^{4\nu}\eta_2)\,(\eta_1^{23} + 207\eta_1^{18}\eta_2^5 - 391\eta_1^{13}\eta_2^{10} + 1173\eta_1^8\eta_2^{15} + 46\eta_1^3\eta_2^{20}).$$

An diese Formel knüpft sich dieselbe Bemerkung, wie an (3). Ich setze daher, homogen machend:

(7) $$z'_\nu = \frac{\sigma_\nu.}{f^2}$$

und kann nun zur Bestimmung des λ, λ' übergehen *).

---

*) Dass die Ausdrücke W_ν, σ_ν die gewünschte Eigenschaft besitzen, fand ich weniger durch consequente Ueberlegung als durch glücklichen Ansatz. In den Entwickelungen, welche Gordan hier anschliesst, ist er seinerseits durch systematische Formenbildung eben zu diesen Ausdrücken und ihren Eigenschaften gekommen. In der That entsprechen meine W_ν, σ_ν zweien der vier in der einen Reihe der von ihm betrachteten Veränderlichen linearen Covarianten. Die beiden anderen sind, wie man leicht nachweist, $t_\nu W_\nu$ und t_ν $(f - 7t_\nu^2)$. Gordan benutzt W_ν und $t_\nu W_\nu$.

Zu dem Zwecke bemerke ich, dass alle fünfwerthigen Functionen nullter Ordnung von η_1, η_2 rationale Functionen der einen

(8) $$= \xi_\nu \frac{t_\nu^2}{f}$$

sind. In der That kommt:

(9) $$z_\nu = \frac{1}{\xi_\nu - 3}, \quad z'_\nu = \xi_\nu^2 - 7\xi_\nu + 24.$$

Ich werde nun ξ_ν explicite als rationale Functionen des entsprechenden y_ν berechnen. Hernach trage ich diesen Werth in (4) und (8) ein und finde dann λ, λ' aus (1) durch Coëfficientenvergleichung.

Der kürzeren Schreibweise wegen will ich fortan die aus η' oder aus η'' auf analoge Weise gebildeten Functionen durch die Indices 1 und 2 unterscheiden und übrigens den Index ν unterdrücken. So ist ξ_1 und ξ_2 Wurzel der folgenden in dem zugehörigen y rationalen Gleichung zweiten Grades:

(10) $$f_1 f_2 \cdot \xi^2 - (t_1^2 f_2 + t_2^2 f_1)\, \xi + t_1^2 t_2^2 = o.$$

Aber man hat

$$\frac{12^2 H}{W} = t^2 - 3f$$

und also, wenn man will:

(11) $$(f_1 f_2)\, \xi^2 - (t_1^2 t_2^2 + 9 f_1 f_2 - 12^4 \frac{H_1 H_2}{W_1 W_2})\, \xi + t_1^2 t_2^2 = o.$$

Um die Coëfficienten der Gleichung zu finden, hat man also die Producte $f_1 f_2$, $t_1 t_2$, $\frac{H_1 H_2}{W_1 W_2}$ auszuwerthen.

Durch einen geometrischen Ansatz, demjenigen ganz ähnlich, den ich in §. 3 der vorigen Note angewandt hatte, finde ich für sie:

(12) $$\begin{cases} f_1 f_2 = \frac{5^{12} p_1^{12}}{p_2^{12} p_3^{12}} (\alpha^4 + \alpha\beta\gamma - \beta^3) \quad \text{(das alte Resultat)} \\ t_1 t_2 = \frac{5^6 p_1^6}{p_2^6 p_3^6} (-\alpha y^3 + 3\beta y^2 - \gamma y - 8\alpha^2). \\ \frac{12^2 H_1 H_2}{W_1 W_2} = \frac{5^{12} p_1^{12}}{p_2^{12} p_3^{12}} (-(\alpha\gamma - 3\beta^2) y^4 + (8\alpha^3 - 3\beta\gamma) y^3 \\ \qquad - (8\alpha^2\beta - \gamma^2) y^3 + (3\alpha^2\gamma - 9\alpha\beta^2) y \\ \qquad + (40\,\alpha^4 - 12\alpha\beta\gamma - 9\beta^3) \end{cases}$$

und also

(13) $$2(\alpha^4 + \alpha\beta\gamma - \beta^3)\, \xi =$$
$$(\alpha\gamma + 2\beta^2)y^4 + (\alpha^3 - \beta\gamma)y^3 - \alpha^2\beta y^2 + (4\alpha^2\gamma + 513\alpha\beta^2)y$$
$$+ (11\alpha^4 + 9\alpha\beta\gamma)$$
$$\pm (\alpha y^3 + \beta y^2 + \alpha^2)\sqrt{\Delta'}$$

Hier bedeutet $\sqrt{\Delta'}$ das Differenzenproduct der vier von den gewählten Wurzel y unterschiedenen Wurzeln, getheilt durch $\sqrt{125}$. Man kann es in bekannter Weise durch $\sqrt{\Delta}$ und rationale Functionen von y ersetzen.

Trägt man jetzt diesen Werth von ξ in (9) ein, so entstehen für z und z′ sehr lange Ausdrücke, welche nach ganzen Potenzen von y geordnet die Eigenschaft haben, bei y^4, y^3, y^2, y^0 proportionirte Coëfficienten ergeben. Man kann sie daher mit solchen Multiplicatoren λ, λ' zusammenfügen, dass in der That

$$\lambda z_\nu + \lambda' z'_\nu = y_\nu,$$

wie es (1) verlangt. Die ausgeführte Rechnung ergibt für die Jerrard'sche Formel ($\alpha = 0$):

$$y\gamma \cdot 4\beta^2\gamma\varrho^2 (-93312\beta^{10} + 504\beta^5\gamma^4 + \gamma^8)$$
$$= (165888\beta^{11} + 648\beta^6\gamma^4 + \varrho \cdot \beta\gamma^2 (792\beta^5 + 2\gamma^4))\, z_\nu$$
$$+ (331776\beta^{10} - 1008\beta^5\gamma^4 - 9\gamma^8 - \varrho \cdot \gamma^2 (1008\beta^5 - 7\gamma^4))\, z'_\nu$$

wo

$$\varrho^2 = \frac{\Delta}{5^5} = 256\beta^5 + \gamma^4.$$

Ueber die Auflösung der Gleichungen fünften Grades.

Von

P. Gordan.

(Vorgetragen am 9. Juli 1877.)

Die folgenden Entwickelungen schliessen sich an den Aufsatz an, welchen Hr. Klein im Januar dieses Jahres der Societät vorgelegt hat*). Es ist dort gezeigt worden, dass diejenigen Gleichungen fünften Grades, bei denen die Summe der Wurzeln, und die Summe der Wurzelquadrate verschwindet, in sehr einfacher Weise mit der Ikosaedergleichung zusammenhängen. Ich entnehme Dem den folgenden Grundgedanken. Sei, wie ich immer schreibe, die vorgelegte Gleichung fünften Grades:

$$\chi^5 + 5f\chi^2 - 5\varphi\chi + \psi = o$$

mit den Wurzeln $\chi_0 \ldots \chi_4$. So bilde man die Ausdrücke:

$$\frac{x_1}{x_2} = -\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_3}{p_4}$$

$$p_i = \chi_0 + \varepsilon^i\chi_1 + \varepsilon^{2i}\chi_2 + \varepsilon^{3i}\chi_3 +$$

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{p_1}{p_3} = -\frac{p_2}{p_4}$$

Sie haben die Eigenschaft, bei geraden Vertauschungen der χ sich linear zu transformiren; doch sind die Transformationen von $\frac{x_1}{x_2}$ und $\frac{y_1}{y_2}$ nicht identisch.

Nun setze ich

$$p_1 = -5x_1y_1\ ,\ p_2 = 5x_2y_1\ ,\quad p_3 = -5x_1y_2\ ,\ p_2 = -5x_2y_2$$

und also

$$5\chi_\nu = \varepsilon^{4\nu}p_1 + \varepsilon^{3\nu}p_2 + \varepsilon^{2\nu}p_3 + \varepsilon^{\nu}p_4$$

$$\chi_\nu = -\varepsilon^{4\nu}x_1y_1 + \varepsilon^{3\nu}x_2y_1 - \varepsilon^{2\nu}x_1y_2 - \varepsilon^{\nu}x_2y_2\ .$$

So werden die Coëfficienten der Gleichung fünften Grades:

---

*) Weitere Untersuchungen über das Ikosaeder II.

$$f = x_1^3 y_1^2 y_2 + x_1^2 x_2 y_2^3 + x_1 x_2^2 y_1^3 - x_2^3 y_1 y_2^2$$

$$\varphi = x_1^4 y_1 y_2^3 - x_1^3 x_2 y_1^4 - 3 x_1^2 x_2^2 y_1^2 y_2^2 + x_1 x_2^3 y_2^4 - x_2^4 y_1^3 y_2$$

$$\psi = x_1^5 (y_1^5 + y_2^5) - 10 x_1^4 x_2 y_1^3 y_2^2 + 10 x_1^3 x_2^2 y_1 y_2^4 + 10 x_1^2 x_2^3 y_1^4 y_2 + 10 x_1 x_2^4 y_1^2 y_2^3 + x_2^5 (- y_1^5 + y_2^5).$$

Hier nun betrachte ich x_1, x_2 und y_1, y_2 als zwei Reihen binärer Veränderlicher, die unabhängig von einander linearen Transformationen unterworfen werden können, und bilde diejenigen Formen, welche in dem so angegebenen Sinne Covarianten von f, φ, ψ sind.

Vor Allem bemerke man, dass φ, ψ selbst Covarianten von f sind, so dass es sich also nur darum handelt, für die eine Grundform f alle Formenbildungen, d. h. das vollständige System aufzuschreiben. Durch die beiden einer Ueberschiebung beigesetzten Indices deute ich an, wie oft in Bezug auf x_1, x_2 oder in Bezug auf y_1, y_2 übergeschoben wird. Dann ist einfach:

$$(f, f)_{1,1} = \frac{4}{9} \cdot \varphi, \qquad (f, \varphi)_{1,1} = \frac{1}{12} \cdot \psi,$$

wodurch das Gesagte bestätigt wird. Ich füge gleich hinzu, wie sich $\triangle$, die Quadratwurzel aus der Discriminante der Gleichung fünften Grades, ausdrückt. Setzt man:

$$(f, f)_{2,0} = -\frac{2}{9}\tau, \quad (f, f)_{0,2} = -\frac{2}{9}t,$$

$$(\varphi, \varphi)_{2,0} = -\frac{1}{8}\Pi, \quad (\varphi, \varphi)_{0,2} = -\frac{1}{8}P,$$

so ist:

$$\triangle = t\Pi - \tau P.$$

Ich bezeichne f, φ, ψ, $\triangle$ als die bekannten Grössen. Das Problem, die Gleichung fünften Grades zu lösen, hat jetzt diese Form angenommen: Es sind die Werthe bekannt, welche die Grundform f und ihre Covarianten φ, ψ, $\triangle$ für gewisse Werthe von x_1, x_2 und y_1, y_2 annehmen; man soll den lineo-linearen Ausdruck:

$$\chi_\nu = - \varepsilon^{4\nu} x_1 y_1 + \varepsilon^{3\nu} x_2 y_1 - \varepsilon^{2\nu} x_1 y_2 + \varepsilon^{\nu} x_2 y_2$$

berechnen.

Ich habe mich nun vorzüglich damit beschäftigt, das vollständige System der Form f aufzustellen, wobei ich die Methoden benutzte, die ich in meiner Programmschrift (Leipzig 1875) auseinandergesetzt habe. Ein Hauptsatz bei dieser Untersuchung

ist, dass solche Covarianten, welche in x und y gleichen Grad besitzen, ganze Functionen von f, φ ψ, $\triangle$ sind. Das System umfasst im Ganzen 35 Formen. Unter denselben finden sich drei, welche in den x, und ebenso natürlich drei, welche in den y nullter Dimension, d. h. mit Rücksicht auf diese eine Reihe von Variablen Invarianten sind. Es finden sich vier in Bezug auf die x und ebenso vier in Bezug auf die y lineare Covarianten etc. — Diese Invarianten benutze ich, um die y_1, y_2 oder x_1, x_2 aus f, φ, ψ, $\triangle$ zu eliminiren und also eine Gleichung zur Bestimmung von $\frac{x_1}{x_2}$ oder $\frac{y_1}{y_2}$ zu erhalten. Die linearen Covarianten geben sodann das Mittel, um aus dem Werthe von $\frac{x_1}{x_2}$ oder $\frac{y_1}{y_2}$ die Wurzel χ der Gleichung fünften Grades zu berechnen.

Die drei Invarianten nullter Dimension in x sind diese:

$$(\tau, \tau)_{2,\,0} = -6\gamma_1,$$

$$(\gamma_1, \gamma_1)_{0,\,2} = -\frac{1}{72}\gamma_2,$$

$$(\gamma_1, \gamma_2)_{0;\,1} = -\frac{1}{12}\gamma_3.$$

Ausgerechnet geben sie die beim Ikosaeder wohlbekannten Formen:

$$\gamma_1 = y_1^{11}y_2 + 11y_1^6y_2^6 - y_1y_2^{41}$$

$$\gamma_2 = y_1^{20} - 228y_1^{15}y_2^5 + 494y_1^{10}y_2^{10} + 228y_1^5y_2^{15} + y_2^{20}$$

$$\gamma_3 = y_1^{30} + 522y_1^{25}y_2^5 - 10005y_1^{20}y_2^{10} - 10005y_1^{10}y_2^{20} - 522y_1^5y_2^{25} + y_2^{30}.$$

Aus ihnen setzt sich die absolute Invariante

$$\frac{\gamma_1^5}{\gamma_2^3}$$

zusammen, und diese ist, da sie in den x und y wieder von demselben (nullten) Grade ist, eine rationale Function von f, φ, ψ, $\triangle$. Ich will hier folgende Bezeichnungen einführen, die ich auch weiter unten noch gebrauche:

$c_1 = 4\varphi^2 - 3f\psi$, $c_2 = \psi^2 + 3f^2\varphi$, $c_3 = 9f^4 + 16\varphi^3 - 8f\varphi\psi$ *),
$c_4 = f^4 + \varphi^3 - f\varphi\psi$, $2c_5 = -11f^2\varphi^3 + 9f^3\varphi\psi - \varphi^2\psi^2 + f\psi^3 + \triangle(\varphi^2 - f\psi)$
$2c_6 = 11f^3\varphi \quad 2\varphi^2\psi + f\psi^2 - f\triangle$, $2c_7 = 11f^2\varphi^2 + 2f^3\psi - \varphi\psi^2 - \varphi\triangle$,

---

*) Man hat $\triangle^2 = c_2^2 - 4c_1c_3$.

$24c_8 = \varphi\psi^3 + 2f^3\psi^2 + 37f^2\varphi^2\psi - 12f^5\varphi - 56f\varphi^4 + \Delta(\varphi\psi - 4f^3),$
$c_9 = c_6^2 - 3c_4c_7.$

Dann ergeben meine Rechnungen:

$$\frac{\gamma_1^5}{\gamma_2^3} = \frac{c_4^5 c_5}{c_9^3}$$

und diess ist also eine Ikosaedergleichung zur Bestimmung der $\frac{y_1}{y_2}$.

Um jetzt durch Benutzung der linearen Covarianten zu dem Werthe von χ zu gelangen, berechne ich diese Covarianten, indem ich sie durch Multiplication mit Invarianten von gleicher Ordnung in x und y mache; sie sind dann, wie erwähnt, in f, φ, ψ, Δ rational. Die beiden linearen Covarianten, die ich benutze, sind diese *):

$$\Theta = 4(\varphi, f)_{3, 0} \quad , \quad H = (\tau, \Theta)_{1, 0};$$

ausgerechnet:

$\Theta = x_1(y_1^7 - 7y_1^2y_2^5) + x_2(y_2^7 + 7y_1^5y_2^2)$
$H = x_1(y_2^{13} + 39y_2^8y_1^5 - 26y_2^3y_1^{10}) + x_2(-y_1^{13} + 39y_1^8y_2^5 + 26y_1^3y_2^{10}).$

Ich berechne für sie folgende Werthe:

$$\Theta = \frac{24c_1c_4^2c_8 - 12c_8c_9}{c_1c_4^3} \cdot \frac{\gamma_1^3}{\gamma_3}, \; H = \frac{c_6}{c_4} \cdot \gamma_1$$

Nun ist:

$$\chi \cdot (\Theta, H)_{1, 0} = \Theta \cdot (H, \chi)_{1, 0} - H \cdot (\Theta, \chi)_{1, 0}$$

und

$$(\Theta, H)_{1, 0} = -\gamma_2,$$

$$(\Theta, \chi)_{1, 0} = A = (\varepsilon^{4\nu}y_1 + \varepsilon^{2\nu}y_2)(y_2^7 + 7y_1^5y_2^2) + (\varepsilon^{3\nu}y_1 - \varepsilon^{\nu}y_2)(y_1^7 - 7y_1^2y_2^5)$$

$$(H, \chi)_{1, 0} = B = (\varepsilon^{4\nu}y_1 + \varepsilon^{2\nu}y_2)(-y_1^{13} + 39y_1^8y_2^5 + 26y_1^3y_2^{10}) + (\varepsilon^{3\nu} - \varepsilon^{\nu}y_2)(y_2^{13} + 39y_2^8y_1^5 - 26y_2^3y_1^{10})$$

und also

$$\chi = \frac{24c_1c_4^2c_6 - 12c_8c_9}{c_1c_4^3} \cdot \frac{B\gamma_1^3}{\gamma_2\gamma_3} - \frac{c_6}{c_1} \cdot \frac{A\gamma_1}{\gamma_2}.$$

Hiermit sind die χ rational durch $\frac{y_1}{y_2}$ und die f, φ, ψ, Δ dargestellt und die Gleichung fünften Grades ist durch die Ikosaedergleichung für $\frac{y_1}{y_2}$ gelöst.

---

*) Vergl. die Bemerkung des Hrn. Klein in der hier vorangehenden Note: Weitere Untersuchungen über das Ikosaeder. III.

Ueber das Vorkommen von Eiweiss im Harn von Gesunden.

Von

Professor **W. Leube** in Erlangen.

(Vorgetragen am 9. Juli 1877.)

Bei meinen Untersuchungen über das Vorkommen von Eiweiss im Harn von Gesunden ging ich von einer klinischen Beobachtung aus, die ich im letzten Winter mehrfach zu machen Gelegenheit hatte. Ich fand nämlich, dass der Harn von Kranken, deren Verhalten nicht den mindesten Verdacht auf ein Nierenleiden erweckte, zuweilem nach dem Kochen und Zusatz von Säure eine spurenhafte Trübung zeigte, welche allerdings bei durchfallendem Lichte sich gewöhnlich nicht zu erkennen gab, dagegen deutlich erschien, wenn die Urinprobe gegen eine schwarze Fläche gehalten wurde. Hierdurch veranlasst stellte ich bei einer Reihe von Gesunden Untersuchungen des Harns auf die Anwesenheit von Eiweiss an, wobei folgendes Verfahren eingehalten wurde:

Der frisch gelassene Urin wurde filtrirt, eine Probe davon im Reagensglase gekocht, mit Salpetersäure versetzt und mit einer andern nicht gekochten Probe desselben Urins zum Vergleich gegen eine schwarze Fläche gehalten. Zeigte sich dabei eine Trübung in dem gekochten Urin, so wurde die zu Gebot stehende Harnmenge etwas eingedampft, dann mit ein Paar Tropfen Essigsäure versetzt und der Niederschlag absitzen gelassen; die überstehende Flüssigkeit wurde darauf abgegossen und durch Wasser ersetzt. Diese letztere Operation wurde so lange wiederholt, bis das über dem Niederschlag stehende Wasser ziemlich farblos war. Von dem Niederschlag wurde nun eine Probe mit dem Millon'schen Reagens geprüft, eine andere Probe mit Kalilauge gekocht und die erkaltete Lösung mit ein Paar Tropfen einer diluirten schwefelsauren Kupfer-Lösung versetzt. Ergab sich bei diesen Proben ein positives Resultat: Purpurrothfärbung

bei dem Millon'schen Reagens, Violettfärbung — die freilich häufig nur schwach angedeutet, zuweilen aber intensiv rothviolett war — bei der Kalikupferprobe, so wurde der Urin als albuminhaltig angesehen.

Auf diese Weise wurde zunächst der Morgenurin, d. h. der erste nach dem Aufstehen gelassene Urin von 41 gesunden Soldaten untersucht, und zwar der Harn von 13 Mann 1 Mal, der von 28 Mann 2 Mal in Proben, die von 2 verschiedenen Tagen stammten. Dabei zeigte sich, dass unter diesen 69 Urinen nur 3 Urine beim Kochen und Säurezusatz schwach getrübt erschienen. Dieselben stammten von 2 Soldaten, von denen einer an 2 verschiedenen Tagen beide Male eiweisshaltigen Harn entleerte und zwar das eine Mal mit relativ beträchtlichem das zweite Mal mit spurenhaften Mengen von Albumin; der andere Soldat lieferte am ersten Tage eiweissfreien Urin, am zweiten Tag einen beim Kochen sich schwach trübenden Harn.

Ganz anders gestaltete sich das Verhältniss als der Mittagsurin jener 41 Soldaten auf Eiweiss untersucht wurde, speciell der Urin, welcher unmittelbar nach einem ca. fünfstündigen Reisemarsch in den heissen Junitagen oder nach mehrstündigem Exerciren gelassen wurde. Zunächst fand sich bei jenen beiden schon genannten Soldaten, wenn sich im Morgenurin eine Trübung gezeigt hatte, jedes Mal auch im Mittagsurin Eiweiss. Ausserdem aber erschien unter 65 Einzeluntersuchungen in nicht weniger als 10 Fällen nach dem Marsch Eiweiss im Urin, während im Morgenurin derselben Soldaten am gleichen Tage keine Spur von Eiweiss nachzuweisen gewesen war. Im Einzelnen verhielten sich jene Fälle folgender Massen:

Von 13 Soldaten wurde 1 Mal der Morgen- und 1 Mal der Mittagsurin desselben Tages untersucht. 11 derselben lieferten weder im Morgen- noch im Mittagsurin die leiseste Spur von Eiweiss, 2 im Morgenurin Nichts, im Mittagsurin geringe Mengen von Albumin.

Von 26 Soldaten (die beiden obengenannten nicht mitgezählt) wurde der Morgen- und Mittagsurin je an 2 verschiedenen Tagen, der Urin des Einzelnen also 4 Mal untersucht. Der Morgenurin wurde in allen 52 Untersuchungen vollkommen eiweissfrei gefunden, der Mittagsurin dagegen war am ersten Tag bei 4 Leuten albuminhaltig und ebenso am zweiten Tage und zwar zeigten 2 Soldaten sowohl am ersten, als am zweiten Tage schwache Albu-

minurie, 4 Leute hatten nur an 1 Untersuchungstage Albumin im Urin, am andern nicht.

In 2 Fällen, in welchen die Trübung etwas stärker war, wurde das Eiweiss quantitativ bestimmt. Es ergab sich hierbei folgendes Resultat:

a) In 35 ccm. Urin betrug die Menge des gewogenen salzfreien Eiweisses: 0,024 grmms = 0,068%.

b) 300 ccm. eines andern Urins enthielten Albumin: 0,111 grmms = 0,037%.

Bei diesem relativ nicht unbeträchtlichen Gehalt an Eiweiss konnte man versucht sein, an eine latente Nierenerkrankung oder Gonorrhöe in jenen beiden Fällen zu denken. Ich habe daher nicht unterlassen, sowohl bei den beiden Soldaten, deren Harneiweiss quantitativ bestimmt wurde, als auch bei allen andern in Frage kommenden Individuen, in deren Harn Spuren von Eiweiss nachweisbar waren, daraufhin eine genaue Körperuntersuchung vorzunehmen. Es gelang mir indessen nicht, an irgend einem derselben etwas Pathologisches aufzufinden, namentlich war nie Hypertrophie des Herzens nachzuweisen.

Ueber weitere Untersuchungsresultate und die aus obiger Thatsache in physiologischer und klinischer Beziehung sich ergebenden Folgerungen werde ich andern Ortes berichten.

Ueber den Soorpilz.

Von

M. Reess.

(Vorgetragen am 9. Juli 1877.)

Veranlassung zu der nachstehend mitgetheilten Untersuchung gab im Januar d. J. der Wunsch meines Collegen Zweifel, ich möchte in seiner Entbindungsanstalt zufällig vorhandenes Soormaterial für spätere klinische Versuche in Kultur nehmen.

Flüchtige Durchmusterung der Soorschorfe mit dem Mikroskop liess als deren pflanzlichen Hauptbestandtheil hefeartig sprossende Fäden erkennen. Diese steigerten mein Interesse an dem Material, aus welchem man hoffen durfte, vielleicht einen fadenbildenden Saccharomyces zu isoliren.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst Stückchen von frisch abgenommenem Soorschorf mit der Nadel in Pasteur'sche Nährlösung oder in sehr verdünnten Kirschsaft gebracht. Da in beiderlei Flüssigkeiten dieselbe Weiterentwickelung der Schorfpilze eintrat, der Kirschsaft aber sich sauberer hielt, als die andere Lösung, so wurde alsbald dem Kirschsaft der Vorzug gegeben. Dass bei allen nun anzuführenden Kulturen die nothwendige Vorsicht und Reinlichkeit beobachtet wurde, versteht sich von selbst.

Die Schorfproben, auf den Objectträger in einen Kirschsafttropfen übertragen, tränkten sich mit dem röthlichen Farbstoffe des Saftes, welcher so beinahe farblos wurde. Alsdann erschienen über Nacht rund um die Schorfstückchen weissliche Höfe, deren Radius nach 24 Stunden auf 2 Mm., nach 2 Tagen auf 4—5 Mm. heranwuchs.

Mikroskopische Untersuchung zeigte übereinstimmend in sehr zahlreichen sauberen Kulturen, und nur von solchen ist zunächst die Rede, dass jene Höfe ausschliesslich aus gleichartigen, in lebhaftester Sprossung befindlichen Hefezellen bestanden.

Nichts leichter, als vom Rande dieser Hefesäume mit der Nadel völlig reines und homogenes Saatmaterial für weitere Kulturen zu entnehmen, welche theils auf Objectträgern und in Geissler'schen Kammern, theils in Uhrschalen, Probirgläschen und Kölbchen hergestellt und meist mit Kirschsaft ernährt wurden.

Es gilt nun vor Allem festzustellen, dass der, wie beschrieben, rein gewonnene Hefepilz der Soorpilz im ätiologischen Sinne ist. Dieser Nachweis wurde durch vier im März d. J. gemeinsam mit Coll. Zweifel vorgenommene Impfungen geführt, welche sämmtlich durch Erzeugung der Soorschorfe positiven Beweis ergaben. Die zu den Impfungen dienende, in Kirschsaft gezogene Soorhefe wurde unmittelbar vor den Impfungen durch eine grosse Zahl mikroskopischer Probenahmen völlig gleichartig und insbesondere frei von irgend welchen Pilzfäden oder Bacterien befunden. Nach den Impfungen blieb der Rest der angewandten Soorhefe noch monatelang in kontrolirter reiner Kultur.

Nach diesen Versuchen war ausgemacht, dass unser Soorhefepilz als Erzeuger der Soorschorfe allein in Betracht komme und auf die Bacterienmassen, welche in den frischen Soorschorfen meist sehr häufig sind, bei der Kirschsaftkultur aber zurückbleiben, ebensowenig fernerhin Rücksicht zu nehmen sei, als auf andere auch an der gesunden Mundschleimhaut von Säuglingen vorkommende Pilzzellen, oder auf die Lycopodiumsporen, welche in den Soorschorfen fast niemals fehlen.

Dieselbe Form des Soorpilzes wurde gefunden bezw. erzogen aus den Soorschorfen verschiedener und zu verschiedenen Jahreszeiten erkrankter Säuglinge, sowie aus den Soorbelegen im Oesophagus eines zur Section gekommenen alten Mannes.

Bevor ich auf die morphologischen Eigenschaften des Soorhefepilzes noch näher eingehe, soll die Frage entschieden werden, ob und in welchem Grade derselbe die Fähigkeit besitzt, Alkoholgährung zu erregen.

Ich habe eine grössere Zahl von Gährversuchen mit dem Soorhefepilz in Traubenzuckerhefelösung, Bierwürze, und einer Mischung von Kirschsaft und reiner Traubenzuckerlösung angestellt. Von diesen sei ein mit allen Vorsichtsmassregeln hinsichtlich der etwaigen Gährungsprodukte sowohl, als bezüglich der Gleichartigkeit und Reinheit der Soorhefe ausgeführter Versuch zunächst hervorgehoben. Die Gährflüssigkeit bestand aus $^2/_3$ chemisch reiner Traubenzuckerlösung und $^1/_3$ wie gewöhnlich

verdünntem Kirschsaft. Vier Wochen nach der Beschickung des Kolbens mit Soorhefe waren 1,3 Gewichtsprocente Alkohol gebildet. (Nach der gefälligen Bestimmung meines Collegen Hilger.)

Zur weiteren Kennzeichnung dieser geringen Alkoholgährungswirkung unseres Soorhefepilzes dienen folgende Umstände:

1) Während des ganzen Gährversuches bleibt die hefebeschickte Gährflüssigkeit ebenso klar, wie die daneben gestellte hefelose, nicht gährende, sonst gleichartige Kontrolflüssigkeit.

2) Es dauert bei Zimmerwärme Wochen, ehe man in dem Gährkolben einzelne Bläschen steigen sieht. Zur Trübung, Schaumbildung, zum Auftrieb von Hefe kömmt es nie. Die Hefe setzt sich dickbreiig zu Boden.

3) Unter gleichen Temperatur- und Lüftungsverhältnissen in etwa den gleichen Flüssigkeitsmengen eingeleitete Gährversuche mit Bierhefeproben verlaufen stürmisch binnen wenigen Tagen.

Der Soorhefepilz besitzt somit nur eine geringe, mit derjenigen unserer technischen Alkoholgährungspilze nicht zu vergleichende Alkoholfermentwirkung.

Um nun die morphologischen Verhältnisse des Soorpilzes kurz darzustellen, greife ich auf die Objectträgerkulturen der Schorfstückchen in Kirschsaft zurück.

Die aus dem Schorf herauswachsenden farblosen schmächtigen Pilzfäden sind in wenige Zellen gegliedert, an den Querwänden meist eingeschnürt, selten verzweigt. Die Glieder oft 10—20mal solang als breit. An der Spitze, ferner regelmässig unter den Querwänden, selten mitten an den Fadenzellen, entspringen Knäuel oder Träubchen hefeartiger Sprossungen. Wenn man ein Schorfpröbchen mit Pinsel und Wasserstrahl von allen aufliegenden Hefezellen gereinigt in den reinen Kirschsafttropfen einer mikroskopischen Kammerkultur bringt, so sieht man nach wenig Stunden die Pilzfäden ringsum herausbrechen, dann bald mit den Anfängen von Hefeknäueln sich bedecken; noch kann man die einzeln hervorsprossenden Hefezellen kontroliren. Zwölf Stunden später reicht ein breiter lückenloser Streif von Hefezellen weit über die Fäden hinaus, welche nun ihr Wachsthum einstellen. Die an den Fäden entsprossenen Hefezellen sind noch sehr ungleichförmig, länglich, oval, rundlich, und von

ungleicher Grösse. Ihre Nachkommen aber werden in Zellenkulturen, auf offenem Objectträger oder auch untergetaucht in Kölbchen, mit Unterdrückung aller abweichenden Formen, immer gleichmässig, fast kugelrund. Ausgewachsen messen sie 4 Mik.

Sie sprossen nach allen Seiten überreich aus, entsenden an jeder Sprossspitze und aus jeder Seitensprossachsel — wenn man so sagen darf — sofort einen neuen Spross, bilden darum niemals Hefebäumchen mit unterscheidbarer Sprossordnung, sondern unentwirrbare hundertzellige gedrängte Rispen oder Knäuel, welche dann in ihre Glieder zerfallen. Eine Isolir-Cultur in Geissler'scher Kammer zeigt in der

1.	Stunde	1 Soor-Hefezelle.
12.	„	2 Zellen.
13.	„	4 „
17.	„	9 „
21.	„	17 „
39.	„	unzählige Zellen.

In dieser characteristischen, gleichmässig rundlichen Form kultivirt sich der Soorhefepilz wochenlang in allerlei flüssigen wie auch auf festen Nährstoffen. Es treten aber, ohne dass ich die Bedingungen dafür genau bezeichnen könnte, auch wieder eiförmige und längliche Zellen auf; insbesondere sieht man häufig eine grössere ovale Mutterzelle, zahlreiche runde Tochterzellen tragend. Weiter als zu ovalen und länglichen Gliedern habe ich es in zweifellos reinen Culturen ausserhalb der Mundhöhle nicht bringen können. Der Versuch, mehrzellige Fäden zu ziehen, wie sie in den Soorschorfen vorkommen, schlug bisher fehl, so viel ich auch die Nährflüssigkeit und deren Verdünnungsgrad und feste Substrate wechselte*). Von versuchten festen Sub-

*) Während der Zusammenstellung dieser Mittheilung machte mich Coll. Zweifel mit einer den gleichen Gegenstand behandelnden Abhandlung von Herrn P. Grawitz bekannt, welche in der D. Ztschr. f. prakt. Med. vom 19. Mai 1877 veröffentlicht ist. Des Verf. thatsächliche Angaben stehen mit den meinigen zumeist in erfreulicher Uebereinstimmung. Nur will er in zuckerarmen und sehr verdünnten Lösungen förmliche fädige Mycelien aus dem Soorhefepilz gezogen haben. Auf diese Anregung hin habe ich alle erdenklichen verdünnten und verdünntesten Nährflüssigkeiten versucht (ausser den Obstsäften u. A. Fleischauszug, Milch, Broddecoct), ohne Erfolg. Wohl erschienen dann und wann die oben schon erwähnten länglichen Zellformen, auch semmelartige Sprossverbände aus mehreren ovalen oder oblongen Zellen. Sie

straten nenne ich beispielsweise Möhrenscheiben, Fleisch, Brod, mit oder ohne aufgespritzten Kirschsaft. Auf Brod entstanden aus der Soorpilzaussat kleine weisse Häufchen wie Soorschorfstückchen. Dieselben bestanden nur aus rundlichen oder eiförmigen Hefezellen.

In den Soorhefepilzzellen diejenige Sporenbildung herbeizuführen, welche ich für die Saccharomycesformen der Bier- und Weinhefe u. s. f. nachgewiesen habe, ist mir in keiner Weise geglückt.

Zur Klarlegung der Entwicklungsgeschichte des Soorpilzes auf der Mundschleimhaut von Säuglingen ist man leider lediglich auf die Vergleichung verschiedener Erkrankungsfälle- und Zustände angewiesen, wie sie sich eben zufällig darbieten. Die streng kontrolirte Kultur ist ausgeschlossen. Ich kann somit nur aus der Vergleichung verschiedener Zustände schliessen, dass zuerst Soorhefe von ziemlich mannigfaltiger Zellenform auftritt. Dass dann viele Hefezellen sich zu Gliedern kurzer Fäden verlängern und verschmälern, konnte ich nicht beobachten, sondern nur aus dem reichlichen Vorhandensein aller Zwischenformen, und unter Berücksichtigung des Umstandes schliessen, dass nachweislich fadenentsprossene rundliche Soorhefezellen bei der Impfung fadendurchwachsene Soorschorfe hervorrufen. Beobachtet habe ich weiter Soorpilzfäden, welche in die Epithelzellen eindringen und dort zu sprossen anfangen. Dieselben füllen augenscheinlich mit ihren meist ovalen und rundlichen Sprossungen die Epithelzellen. Solche von Fäden angebohrte, mit Hefezellen gefüllte Epithelzellen hat Burchardt seiner Zeit für eigenthümliche gestielte Sporenbehälter des Soorpilzes gehalten.

Ich hoffe später Gelegenheit zur Abrundung vorliegender Untersuchung in entwickelungsgeschichtlicher, wie in biologischer Hinsicht zu gewinnen. Vor Allem ist die Frage nach der Abhängigkeit der Gestalt des Soorpilzes von chemischen und physikalischen Vegetationsbedingungen, sodann die nach der Sporenbildung, weiter zu verfolgen. Es ist ferner nachzuweisen, wo

---

blieben aber gegenüber den rundlichen Zellen und Zellennestern in verschwindender Minderzahl. Fäden wie im Soorschorf habe ich nie gesehen. Herr Grawitz hat seine hieherbezüglichen Culturflüssigkeiten nicht näher bezeichnet, so dass eine genaue Wiederholung seiner Versuche nicht möglich ist.

der Soorpilz, dessen üppige Entwickelungsfähigkeit auf allerlei todten organischen Substanzen feststeht, ausserhalb des lebenden Organismus sich vorfindet; ob er todte Zwischenstationen besitzt, von denen aus er auf die Schleimhäute gelangt. Endlich ist seine systematische Stellung genauer zu bestimmen.

Herr Grawitz identificirt den Soorpilz kurzweg mit dem Kahmpilz, wegen gewisser Formähnlichkeiten. Er müsste mindestens erst nachweisen, dass die Kahmpilzzellen bei einer Impfung Soor erzeugen.

Ich selbst bin hinsichtlich der specifischen Trennung der Saccharomycesformen in keiner Weise voreingenommen. Namen, wie S. Cerevisiae, ellipsoideus u. s. f. habe ich nach systematischer Schablone nur desshalb vorgeschlagen, weil mir gerade bei den häufigsten Formen trotz ihrer enorm raschen Fortpflanzung eine unanfechtbare Ueberführung einer Form in die andere durch entsprechende Aenderung ihrer Vegetationsbedingungen s. Z. nicht gelang. Der Soorpilz soll auch nur solang Saccharomyces albicans*) heissen, bis die heute gesonderte Form durch ausreichende Nachweise mit sonst bekannten wird vereinigt werden können.

*) Oidium albicans Robin.

Ueber Fluorescenz.

Von

E. Lommel.

(Vorgetragen am 23. Juli 1877.)

In der Sitzung vom 17. Juli vorigen Jahres habe ich einige bis dahin noch nicht untersuchte fluorescirende Substanzen beschrieben, welche mit dem Naphthalinroth und Chlorophyll die Eigenschaft theilen, dass bei ihnen auch brechbarere Strahlen ihres Fluorescenzlichts durch weniger brechbare des erregenden Lichtes hervorgerufen werden. Nachdem ich bei dieser Untersuchung die Ueberzeugung gewonnen hatte, dass die bisherige Verkennung dieses namentlich beim Naphthalinroth so schlagend hervortretenden Sachverhalts in gewissen Mängeln der früher angewandten Beobachtungsmethoden ihren Grund hat, eine Ueberzeugung, welche ich in der Abhandlung »über die Intensität des Fluorescenzlichts« (Sitzungsber. vom 13. Nov. 1876) eingehender begründete, lag die Vermuthung nahe, dass auch unter den schon länger bekannten fluorescirenden Substanzen noch manche sich finden mögen, welche ein ähnliches, bisher übersehenes, Verhalten zeigen. Ich habe daher alle fluorescirenden Körper, welche mir zu Gebote standen, nach der in der erstcitirten Abhandlung (das. I. 3) beschriebenen Methode untersucht. Es ergab sich, dass jene Eigenschaft keineswegs so selten ist, als ich bisher anzunehmen geneigt war; dass sämmtliche von mir untersuchte fluorescirende Substanzen sich in die drei Classen einordnen, welche ich am Schlusse der oben citirten Abhandlung aufgestellt habe; dass endlich diese Classen auch durch ihr sonstiges optisches Verhalten und namentlich durch ihre Absorptionserscheinungen sich als natürliche Gruppen kennzeichnen. Durch diese Classificirung, nach welcher ich die von mir untersuchten Körper aufzählen will, wird die Uebersicht über die so ausserordentlich mannigfaltigen Erscheinungen ungemein erleichtert.

I. Classe. Körper, bei welchen jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl das ganze Fluorescenzspectrum hervorruft: Fluorescenz erster Art.

	Beginn der Fluorescenz im Spectrum.	Spectrum des Fluorescenzlichts.
1. Chlorophyll	28	26—40
2. Naphthalinroth	41	27—60
3. Brasileïn mit Soda	47	29—65
4. Purpurin mit Alaun	47	26—68
5. Safflorcarmin	48	32—69
6. Eosin	50	28—77
7. Purpurin, ätherische Lösung	55	30—75
8. Fluoresceïn	59	30—88
9. Uranglas	75	35—86

Innerhalb dieser sowie der folgenden Classen sind die Substanzen nach dem Beginn der Fluorescenz im projicirten Spectrum, welcher in der zweiten Columne angegeben ist, geordnet die dritte Columne enthält die Grenzen des Spectrums des Fluorescenzlichts. Die Zahlen beziehen sich auf die Bunsen'sche Scala.

Das Verhalten des Chlorophylls, Naphthalinroths und Eosins habe ich schon früher besprochen; in Bezug auf die übrigen Stoffe, welche bereits von Hagenbach untersucht worden sind, kann ich mich auf wenige Bemerkungen beschränken.

Unter der Bezeichnung »Brasileïn« oder »oxydirtes Brasilin« erhielt ich von meinem Collegen Herrn Prof. Hilger eine graue krystallinische durch Einwirkung von Jod auf Brasilin dargestellte Substanz, deren gelbrothe alkoholische Lösung mit grüngelber Farbe fluorescirt. Diese Fluorescenz gehört der dritten Classe an und soll daher weiter unten beschrieben werden. Auf Zusatz von Soda wurde die Flüssigkeit dunkelroth, ihre Fluorescenz gelb, und sie erwies sich nun in optischer Hinsicht als identisch mit Hagenbachs »oxydirtem Brasilin.«

Die beiden Purpurin-Lösungen habe ich als zwei besondere Substanzen aufgeführt, da sie sich hinsichtlich ihrer Absorption und Fluorescenz wesentlich unterscheiden und daher zu vermuthen ist, dass hier zwei Körper von verschiedener chemischer Constitution vorliegen, in der ätherischen Lösung etwa das Purpurin an sich, in der Alaunlösung eine Verbindung desselben.

Die alkoholische Lösung des Safflorcarmins, welche ich

mir verschaffen konnte, fluorescirte selbst nach Zusatz von Essigsäure nur schwach; seine Zugehörigkeit zur I. Classe wurde gleichwohl mit Sicherheit constatirt.

Durch die Lichtfülle und Ausdehnung, mit welcher das stärker brechbare Fluorescenzlicht bei Erregung mit weniger brechbaren Strahlen auftritt, ist das Fluoresceïn besonders ausgezeichnet, und eignet sich daher neben Naphthalinroth und Eosin ganz besonders zum Nachweis dieser Erscheinung.

Ich war überrascht zu finden, dass auch das schon mehrfach untersuchte Uranglas die Stokes'sche Regel nicht befolgt; die Erscheinung ist hier allerdings, da das fluorescirende Spectrum und dasjenige des Fluorescenzlichts nur ein schmales Gebiet mit einander gemein haben, weniger auffallend, aber doch ganz unverkennbar.

II. Classe. Körper, bei welchen jeder erregungsfähige Lichtstrahl nur diejenigen Strahlen des Fluorescenzspectrums hervorruft, welche eine geringere oder höchstens gleichgrosse Brechbarkeit besitzen als er selbst: Fluorescenz zweiter Art.

	Beginn der Fluorescenz im Spectrum	Spectrum des Fluorescenzlichts
1. Thiomelansäure	31	30—117
2. Sandarak	34	25—132
3. Kienrussauszug mit Schwefelkohlenstoff	37	33—112
4. Kienrussauszug mit Terpentinöl	49	34—120
5. Kienrussauszug mit Aether	52	35—123
6. Phosphorsäureäther des Thymols	53	25—155
7. Sulfoanthracensäure	63	30—140
8. Diphenylamin	65	36—113
9. Malzzucker	68	29—120
10. Curcumatinctur	69	32— 93
11. Quassiatinctur	71	34—135
12. Stechapfelsamenauszug	79	34—121
13. Morin-Thonerde-Lösung	85	37—106
14. Sandelholzauszug mit Soda	85	29—120
15. Guajak	86	33—150

	Beginn der Fluorescenz im Spectrum.	Spectrum des Fluorescenzlichts.
16. Salpetersaures Uran	87	31— 97
17. Farbloses Glas	89	30—130
18. Anthracen, alkoholische Lösung	90	31—160
19. Schwefelsaures Chinin	109	32—140
20. Petroleum	110	33—149
21. Fraxin	115	32—128
22. Aesculin	116	35—135
23. Sulfochloranthracensäure	136	32—150
24. Bichloranthracen	141	35—158
25. Flussspath	142	32—148

Die Mehrzahl dieser Stoffe wurde bereits von Hagenbach untersucht, mit dessen Beobachtungen die meinigen im Wesentlichen übereinstimmen, so dass ich hinsichtlich der Einzelheiten nur auf die bekannte Arbeit dieses Physikers hinzuweisen brauche. Drei davon sind aber neu, und sollen zunächst in Kürze beschrieben werden.

Phosphorsäureäther des Thymols erhielt ich von Herrn Dr. von Gerichten. Die gelbbraune Flüssigkeit, welche, ohne Absorptionsstreifen erkennen zu lassen, den brechbareren Theil des Spectrums absorbirt, fluorescirt sehr stark, im Tageslicht mit grünlichgrauer, im concentrirten Sonnenlicht mit fast weisser Farbe. Das continuirliche Spectrum des Fluorescenzlichts reicht von 25 bis 155 und besitzt von 30 bis 150 eine fast gleichbleibende Lichtstärke, so dass das Maximum, welches etwa bei 70 liegen mag, schwierig anzugeben ist. Im projicirten Spectrum beginnt die Fluorescenz mit orangegelber Farbe bald hinter D (bei 53), welche von b an in ein schmutziges Grüngelb, von F an in Bräunlichgrün, zwischen F und G in schmutziges Bläulichgrün allmählig übergeht; von G an wird der Farbenton bläulichgrau und bleibt so bis weit ins Ultraviolett. Die Fluorescenz ist stark von F bis H, am stärksten etwas vor G.

Die Sulfoanthracensäure, welche ich Herrn Prof. Hilger verdanke, stellt eine schwarzbraune Flüssigkeit dar, welche schon im concentrirten Zustand sehr stark graublau fluorescirt. Das Fluorescenzspectrum erstreckt sich von 30 bis 140, zeigt zwei Maxima der Lichtstärke bei 60 und 105 und dazwischen von 80 bis 90 ein wenig ausgeprägtes Minimum. Wird das Spectrum auf

die Flüssigkeit projicirt, so sieht man die Fluorescenz schwach bei 63, deutlich bei E beginnen; ihr Anfangs zimmetfarbener Ton geht gegen G hin in schmutziges Grünlich über; von G an wächst die Lichtstärke rasch und erreicht mit weisslich blauer Farbe ein Maximum ungefähr bei 145; der letztere Farbenton erhält sich von hier an mit abnehmender Intensität noch weit bis ins Ultraviolett. Diesem Verhalten entspricht eine energische Absorption der brechbareren Strahlen, welche ohne dass ein Absorptionsstreifen wahrnehmbar wäre, bei wachsender Verdünnung immer mehr gegen das violette Ende zurückweicht.

Unter der Bezeichnung Sulfochloranthracensäure erhielt ich von Herrn Prof. Haas in Stuttgart schon vor mehreren Jahren eine dunkel schwarzbraune Flüssigkeit, welche concentrirt im Tageslicht gar keine, im Sonnenlicht nur eine äusserst schwache Fluorescenz erkennen lässt. Setzt man aber nur einige Tropfen davon einem Liter Wasser zu, so leuchtet die nun fast farblose Flüssigkeit prachtvoll mit gesättigt blauem Fluorescenzlicht, dessen Spectrum, von 32 bis 150 sich erstreckend, die folgenden Maxima und Minima der Lichtstärke aufweist:

	Maxima	Minima
I.	55	
II.	74	65
III.	93	85
IV.	112	104
V.	134	125

Von diesen Maximis ist das IV. am intensivsten, dann folgen der Lichtstärke nach das II., I., III., V. Die Maxima und Minima sind übrigens nicht so scharf ausgeprägt wie beim Bichloranthracen. Im projicirten Spectrum beginnt die Fluorescenz erst bei 136, erreicht etwas vor H ihre grösste Intensität, erstreckt sich noch sehr weit ins Ultraviolett und zeigt in ihrer ganzen Ausdehnung einen blauen Farbenton. Entsprechend diesem Verhalten ist eine starke Absorption der brechbareren Strahlen, jedoch kein Absorptionsstreifen, wahrzunehmen.

Zu erwähnen ist ferner noch die Fluorescenz des farblosen Glases, aus welchem die im Handel vorkommenden sog. Spiritusflaschen verfertigt sind. Dasselbe fluorescirt im concentrirten Sonnenlicht mit schön hellgrüner Farbe, deren Spectrum von 30—130 reicht, jedoch nur von 35—80 eine ziemlich grosse Lichtstärke mit dem Maximum bei 68 besitzt, von 80 an aber

äusserst schwach ist. Im Spectrum beginnt die Fluorescenz schwach bei 89 und erreicht ein Maximum bei G. Ist daher die zu beobachtende Flüssigkeit in einer solchen Flasche enthalten, so kann die Fluorescenz der Glaswand erst dann einen Einfluss üben, wenn die erregenden Strahlen brechbarer sind als F. In diesem Falle, sowie bei Erregung mit weissem Sonnenlicht, wurde die zu untersuchende Flüssigkeit stets in einen Trog mit Bergkrystallwänden gebracht.

Zu dieser Classe gehören, nach gewissen weiter unten zur Sprache kommenden Analogien zu schliessen, ohne Zweifel noch folgende von Hagenbach untersuchte Körper, welche mir nicht zu Gebote standen: Salpetersaures Chrysanilin, Amid der Phtalsäure, Extract des Samens von Peganum Harmala, Amid der Terephtalsäure, Griessholzaufguss, Bisulfanthrachinon.

III. Classe. Körper, deren Fluorescenzspectrum aus zwei Theilen besteht, deren einem die Fluorescenz erster Art, dem andern die Fluorescenz zweiter Art eigen ist: Zusammengesetzte Fluorescenz.

	Beginn der Fluorescenz im Spectrum.	Spectrum des Fluorescenzlichts.
1. Chamaeleïngrün	28	**28—42**; 49—165
2. Chamaeleïnblau	35	**23—45**; **45— 60**; 60—150
3. Orseille	38	**30—54**; 54— 83
4. Chamaeleïnroth	40	**30—58**; 63—120
5. Lacmus	44	**32—55**; 55— 79
6. Fluoranilin	46	**30—64**; 64—110
7. Brasileïn	47	**29—65**; 65— 80

Die fett gedruckten Zahlen geben die Grenzen des Theils des Fluorescenzspectrums an, welcher der Stokes'schen Regel nicht gehorcht. Von diesen Substanzen sind die drei Chamaeleïnfarbstoffe von mir, Orseille, Lacmus und Fluoranilin von Hagenbach bereits früher untersucht worden. Hinsichtlich des Fluoranilin's, das ich der Güte des Herrn Prof. Hilger verdanke, weichen meine Beobachtungen von denjenigen Hagenbachs insofern ab, als ich das Fluorescenzspectrum nach der brechbareren Seite weiter ausgedehnt und mit einem vierten blauen Maximum versehen fand. Es ergaben sich nämlich für das Fluorescenzspectrum folgende Zahlen:

Beginn 30

Maxima	Minima
I. 43	
II. 56	50.
III. 75	64.
IV. 97	88.

Ende 110.

Das Minimum bei 64 bildet die Grenzscheide zwischen den beiden sich verschieden verhaltenden Theilen des Spectrums, von welchen der zweite bei Erregung mit weissem Licht weitaus lichtschwächer ist als der erste. In diesem Falle ordnen sich die Maxima ihrer Lichtstärke nach in die Reihenfolge II, I, IV, III. Durch blaue und violette Strahlen dagegen wird der zweite Theil des Fluorescenzspectrums stärker erregt als der erste. Den drei Absorptionsstreifen bei 60, 75 und 108, deren erster am schärfsten ausgeprägt ist, entsprechen im projicirten Spectrum drei Maxima der Fluorescenz, wovon das erste das lichtstärkste ist. Die Anfangs gelbe Farbe des fluorescirenden Spectrums verwandelt sich bei 100 plötzlich in Hellgrün, welches bald in Bläulichgrün übergeht und diesen Ton bis ins Ultraviolett beibehält.

Das Fluorescenzspectrum des schon oben erwähnten Brasileïns (oxydirten Brasilins) besteht aus zwei Theilen, welche durch ein Minimum bei 65 von einander getrennt sind; der erste von 29 bis 65 reichende Theil zeigt zwei Maxima bei 39 und 58, dazwischen ein wenig ausgeprägtes Minimum bei 50; der zweite Theil erstreckt sich von 65 bis 80 und hat seine grösste Lichtstärke bei 70. Auf Zusatz von Soda verschwindet dieser zweite Theil, während der erste bestehen bleibt (s. oben „Brasileïn mit Soda“), und die bisher grüngelbe Farbe des Fluorescenzlichts geht in gelb über; durch Zusatz von Ammoniak dagegen wird der zweite sowohl als der erste Theil verstärkt, die Fluorescenz wird olivengrün und erreicht an Kraft diejenige des Eosins. Die gelbrothe alkoholische Lösung des unveränderten Brasileïns zeigt einen Absorptionsstreifen bei 65 und eine starke Absorption des violetten Endes; durch Ammoniak wird die gesammte Absoption verstärkt und dunkelrothe Färbung bewirkt; durch Soda wird der Absorptionsstreif verstärkt, die Absorption im Violett aber geschwächt und eine mehr purpurrothe Färbung herbeigeführt. Das fluorescirende Spectrum zeigt ein orangegel-

bes Maximum bei 65, hinter E wird die Fluorescenz schwächer und nimmt einen mehr chocoladefarbenen Ton an.

Ueberblicken wir nun die Reihe der aufgezählten Substanzen, so begegnen wir nicht weniger als 15 verschiedenen Körpern, welche sich sei es ganz (die 9 Körper der I Classe), sei es theilweise (die 6 ersten Körper der III. Classe; das Brasileïn ist nicht mitgerechnet, weil seine Fluorescenz erster Art in der I. Classe bereits mitgezählt ist) der Stokes'schen Regel entziehen. Zahlreicher sind allerdings die Körper der II. Classe, welche dieser Regel unbedingt gehorchen. Indem wir das Verhalten unserer drei Classen auch in anderen Beziehungen genauer vergleichen, gelangen wir noch zu folgenden Sätzen:

1) Zur ersten Classe gehören nur Körper mit sehr starken Absorptionsstreifen, von welchen einer selbst bei grosser Verdünnung, wenn die Absorption in den übrigen Theilen des Spectrums nicht mehr wahrnehmbar ist, noch sichtbar bleibt. Dem entsprechend sind diese Substanzen lebhaft und intensiv gefärbt (grün, roth, orange, gelb).

Diesem absoluten Maximum der Absorption entspricht im fluorescirenden Spectrum das absolute Maximum der Fluorescenz.

2) Zur zweiten Classe gehören alle fluorescirende Substanzen, die nur eine einseitige Absorption des brechbareren Endes des Spectrums zeigen. Sie erscheinen daher gelb, braun oder farblos, letzteres nämlich dann, wenn nur das äusserste Violett und das Ultraviolett der Absorption unterliegen.

Zu dieser Classe gehören allerdings auch Körper (die Kienrussauszüge), welche Absorptionsstreifen besitzen, denen zugleich Maxima der Fluorescenz entsprechen. Diese Absorptionsstreifen erscheinen aber als breite verwaschene Bänder, sogenannte Schatten, und sind keine absolute Maxima. Sie verschwinden nämlich bei wachsender Verdünnung sehr bald, noch ehe die Absorption des Violett aufhört wahrnehmbar zu sein.

Das salpetersaure Uran zeigt eine Anzahl sehr scharf ausgeprägter Absorptionsstreifen, welche jedoch zur Fluorescenz in keiner Beziehung stehen. Auch das zur ersten Classe gehörige Uranglas zeigt im Roth und Gelb Absorptionsstreifen, welche mit seiner Fluorescenz nichts zu thun haben.

Die grüne Farbe des Flussspaths von Alston Moor ist durch

ein Absorptionsband im Roth bedingt, welches zur Fluorescenz ebenfalls keine Beziehung hat.

3) Zur dritten Classe gehören, wie zur ersten, nur Körper mit starken Absorptionsstreifen und lebhafter Färbung (grün, blau, violett, roth, orange).

Die Fluorescenz erster Art scheint demnach mit der Existenz eines solchen hervorragenden Maximums der Absorption und Fluorescenz in causalem Zusammenhang zu stehen.

4) Das fluorescirende Spectrum der Körper erster Classe ist überall gleichfarbig, abgesehen von jenen leichten Aenderungen der Nüance, welche durch die von der Substanz auf ihr eigenes Fluorescenzlicht ausgeübte Absorption bedingt sind. An den schwächer fluorescirenden Stellen findet nämlich ein verhältnissmässiges Zurücktreten der stärker absorbirbaren Strahlen des Fluorescenzlichtes, welche bei allen hieher gehörigen Körpern zugleich auch die brechbareren sind, und in Folge dessen eine Vertiefung der Nüance statt.

5) Das fluorescirende Spectrum der Körper zweiter Classe ist ungleichfarbig mit allmähliger Aenderung des Farbentons, und wird erst gleichfarbig von jener Stelle an, wo das Spectrum des Fluorescenzlichts endigt.

Es kann jedoch auch hier das fluorescirende Spectrum dem freien Auge als überall gleichfarbig erscheinen. Diess ist der Fall, wenn die Spectren der erregenden und erregten Strahlen nur wenig über einander greifen (Morin-Thonerde-Lösung, salpetersaures Uran), oder wenn die Fluorescenz erst im Blau oder Violett beginnt (wie bei den Nummern 19—25 dieser Classe).

6) Das fluorescirende Spectrum der Körper dritter Classe besteht aus zwei Theilen, einem (weniger brechbaren) in seiner ganzen Erstreckung gleichfarbigen, und aus einem (brechbareren) anders gefärbten mit allmähliger Farbenänderung, welcher erst gleichfarbig wird von der Stelle an, wo das Gesammtspectrum des Fluorescenzlichtes aufhört. An der Grenze beider Theile tritt ein nahezu plötzlicher Farbenwechsel ein.

7) Die Körper dritter Classe verhalten sich wie Mischungen aus einer Substanz erster und einer solchen zweiter Classe.

Die Orseille- und Lacmusauszüge kennzeichnen sich schon

dadurch als Mischungen aus zwei fluorescirenden Substanzen, dass je nach dem Lösungsmittel bald die eine bald die andere Fluorescenz stärker hervortritt, wodurch das Aussehen der Gesammtfluorescenz geändert wird. Aus zwei verschiedenen Lacmussorten erhielt ich durch Alkohol Auszüge, von denen der eine im Tageslicht orange, der andere grüngelb fluorescirt; ihre Fluorescenzspectren zeigen aber keinen Unterschied, als dass der zweite gelbgrüne Theil bei letzterem verhältnissmässig stärker ausgebildet ist. Auch das Fluoranilin dürfte als eine Mischung zweier fluorescirender Substanzen zu betrachten sein. Dass das Brasileïn eine solche ist, wird durch den Umstand wahrscheinlich gemacht, dass die Fluorescenz zweiter Art durch Zusatz von Soda vernichtet, durch Zusatz von Ammoniak aber verstärkt wird, während diejenige erster Art bestehen bleibt. Ob die Chamaeleïnfarbstoffe wirklich chemische Individuen sind, wie es allerdings den Anschein hat, müsste durch eine genauere Untersuchung derselben erst noch entschieden werden.

Wäre einmal unzweifelhaft nachgewiesen, dass alle diese Körper aus zwei fluorescirenden Stoffen gemischt sind, so könnte man überhaupt diese dritte Classe streichen und die getrennten Substanzen in die beiden ersten Classen einreihen. Da jedoch diese Trennung noch nicht durchgeführt ist, und die Möglichkeit, dass ein einheitliches Molekül beide Arten von Fluorescenz zugleich besitze, nicht von vornherein zurückgewiesen werden kann, so glaubte ich diese Classe bis auf weiteres noch aufrecht halten zu müssen.

Durch künstliche Mischung von Substanzen erster und zweiter Classe lassen sich Fluorescenzen dritter Classe in grosser Mannigfaltigkeit nach Belieben herstellen. Man erzielt auf diese Weise oft wunderbare Farbeneffekte, welche sich durch Zusatz stark gefärbter nicht fluorescirender Substanzen noch überraschender gestalten.

Man sieht nun auch, dass noch andere zusammengesetzte Fluorescenzen, als diejenigen unserer dritten Classe, möglich sind und sich künstlich hervorbringen lassen; nämlich, sofern wir uns auf nur zwei fluorescirende Stoffe beschränken, durch Mischung zweier Substanzen erster Classe, und durch Mischung zweier Substanzen zweiter Classe. Eine Mischung ersterer Art (z. B von Naphthalinroth mit Fluoresceïn oder mit Eosin) ist bei der spectralen Untersuchung leicht als solche zu erkennen; ihr Fluores-

cenzspectrum besteht nämlich aus zwei durch ein Minimum getrennten Theilen, deren keiner der Stokes'schen Regel gehorcht, wovon jedoch der zweite (nur dem Fluoresceïn oder Eosin angehörige) brechbarere Theil verschwindet, sobald das einfallende homogene Licht bis zu der diesen letzteren Stoffen zukommenden unteren Grenze der Erregbarkeit herabgegangen ist. Eine Mischung aus zwei Substanzen zweiter Classe dagegen wird nicht leicht als solche erkannt, da sie sich selbst wie ein Körper zweiter Classe verhält. Es ist möglich, dass unter den in der zweiten Classe aufgezählten Körpern sich solche Mischungen aus zwei oder mehreren bisher noch nicht getrennten Stoffen befinden. Das verschiedene Verhalten der Kienrussauszüge würde sich z. B. sehr leicht durch die Annahme erklären, dass im Kienruss zwei oder mehrere fluorescirende Substanzen zweiter Classe enthalten sind, welche von den verschiedenen Lösungsmitteln in verschiedenem Verhältniss aufgenommen werden.

Für die zuletzt besprochenen beiden Arten zusammengesetzter Fluorescenz eigene Classen aufzustellen, hielt ich nicht für gerechtfertigt, da für die erstere Art die Natur selbst bis jetzt kein Beispiel darbietet, die letztere Art aber durch optische Mittel als zusammengesetzt nicht zu erkennen ist.


HOLZER
BINDER